



Lämpö- ja kylmäakut kuljetusvälineissä - Loppuraportti 1.7.2006 – 31.03.2009

Kirjoittajat

Pertti Kauranen, Lisa Wikström, Jorma Heikkinen, Juhani Laurikko, Tuomo Elonen, Ari Seppälä

Luottamuksellisuus

Julkinen

Raportin nimi Lämpö- ja kylmäakut kuljetusvälineissä, Loppuraportti 1.7.2006 – 31.3.2009	
Asiakkaan nimi, yhteyshenkilö ja yhteystiedot Tekes, Heikki Kotila, heikki.kotila@tekes.fi	Asiakkaan viite 764/31/06
Projektin nimi Lämpö- ja kylmäakut kuljetusvälineissä	Projektin numero/lyhytnimi 6659 / PCMAkku
Raportin laatija(t) Pertti Kauranen, Lisa Wikström, Jorma Heikkinen, Juhani Laurikko, Tuomo Elonen, Ari Seppälä	Sivujen/liitesivujen lukumäärä 93/
Avainsanat lämpöakku, kylmäakku, faasimuutosmateriaali, verituote, elintarvike, moottori, esilämmitys, alijäähtyminen	Raportin numero VTT-R-02312-09
<p>Tiivistelmä</p> <p>Projektissa on kehitetty ns. faasimuutosmateriaaleihin perustuvia lämpö- ja kylmäakkuja kuljetusvälineisiin. Sovelluskohteina ovat olleet verituotteiden ja elintarvikkeiden lämpötilasäädetyt kuljetukset sekä Itella Oyj:n jakeluauton moottorin esi- ja lisälämmitys. Projektissa on kartoitettu sovelluskohtaiset vaatimukset kylmä- ja lämpöakkujen toiminnalle, soveltuvien kaupallisten faasimuutosmateriaalien suorituskyky näissä kohteissa sekä kehitetty uusia materiaaleja kohteisiin, joissa kaupallisten materiaalien suorituskyky ei ole ollut riittävä.</p> <p>Elintarvikkeiden viileäkuljetuksiin kehitettiin faasimuutosparafiinitäytteinen alumiinikennolevy, jonka suorituskyky mitattiin Lumikko Oy:n laboratoriossa. Tavoitteena oli tutkia mahdollisuutta levyn lataamiseen kylmäkoneella maantieajossa ja kylmäkoneen sammuttamiseen taajama-ajossa, jolloin faasimuutoslevy pitäisi kuormatilan vaaditussa lämpötilassa halutun ajan. Laboratoriokoetulosten avulla varmennettiin matemaattinen malli, jonka avulla arvioitiin täyden mittakaavan elintarvikerekan toimintaa.</p> <p>Elintarvikkeiden pakastekuljetuksiin kehitettiin faasimuutossuolatäytteinen alumiinipalkisto, jonka lataamista palkiston sisäisillä höyrystinputkilla tutkittiin. Tavoitteena oli korvata kaupalliset teräsrakenteet kevyemmällä alumiinirakenteilla ja tutkia mahdollisuutta varaajan pikalataukseen nesteytettyä hiilidioksidia höyrystämällä. Palkiston ja pakastekuljetus auton lämmönsiirrolle laadittiin matemaattiset mallit palkiston mitoitukseen ja toiminnan analysointiin.</p> <p>Verituotteiden pakaste- ja viileäkuljetuksiin löydettiin lupaavia kaupallisia faasimuutosmateriaaleja. Viileäkuljetuksiin soveltuva parafiini toimi nykyään käytössä olevaa jäägeeliä paremmin SPR Veripalvelun laboratorikokeissa. Kokoverien kuljetukseen huoneenlämpötilassa kehitettiin rasvahapposeos, jonka suorituskyky VTT:n testeissä oli 25 % parempi kuin parhaan kaupallisen materiaalin.</p> <p>Itella Oyj:n jakeluautoon kehitettiin faasimuutossuolatäytteinen lämpöakku ja pakokaasujen lämmön talteenottoyksikkö lämpöakun lataukseen. Prototyypit testattiin VTT:n alustadynamometrillä ja kenttäkokein Itella Oyj:n jakeluautossa Oulussa. Testien perusteella pakokaasujen lämmön talteenotto toimi hyvin ja pakokaasujen lämpö riitti lämpöakun lataukseen. Järjestelmällä voitaisiin korvata Ebersprecher-polttoainelämmitin auton ajonaikaisessa lisälämmityksessä ainakin – 15 pakkasasteeseen asti. Lämpöakun varauskapasiteetti oli riittävä, mutta lämpöeristys oli puutteellinen. Lämpöakussa olleen faasimuutos suolan latenttilämpöä ei saatu varattua seuraavana päivänä tapahtuvaan kylmäkäynnistykseen. Dynamometrikokeilla voitiin osoittaa, että ladatun lämpöakun avulla voidaan kylmäkäynnistuksen pakokaasupäästöjä ja polttoaineen kulutusta pienentää merkittävästi.</p>	

Ksylimuutoksella on suuri latentti lämpö, joten lämpöakussa käytettävän syövyttävän faasimuutossuolan korvaamista sillä tutkittiin tavoitteena korvata akun raskaat teräsrakenteet alumiinirakenteilla. Ksylimuutoksen hidastuminen osoittautui kuitenkin niin haastavaksi ongelmaksi, ettei siihen löydetty ratkaisua.

TKK:lla tutkittiin mahdollisuutta hyödyntää alijäähtymisilmiötä lämmön pitkäaikaisvarastointiin ja lämpöakun ohjaukseen. Alijäähtynyt neste saadaan säilymään alijäähtyneessä tilassa jopa vuosia, ja sen latentti lämpö vapautumaan mekaanisella sekoituksella tai lisäämällä kiteytymisytimiä sulaan. Materiaaleja, joiden alijäähtyminen on hallittavissa tunnetaan vain muutamia, esim. natriumasetaatti trihydraatti.

Luottamuksellisuus	Julkinen
--------------------	----------

Tampere 23.3.2010

Allekirjoitukset

Eva Häkkä-Rönholm
TeknologiajohtajaPertti Kauranen
ErikoistutkijaVTT:n yhteystiedot pertti.kauranen@vtt.fi

Jakelu (asiakkaat ja VTT)

Tekes, Lumikko Oy, VAK Oy, Eurocon Oy, Tuoretie Oy, SPR Veripalvelu, Itella Oyj, Easy Km Oy, Danisco Sweeteners Oy, VTT, TKK.

VTT:n nimen käyttäminen mainonnassa tai tämän raportin osittainen julkaiseminen on sallittu vain VTT:ltä saadun kirjallisen luvan perusteella.

Alkusanat

Lämpö- ja kylmäakut kuljetusvälineissä (PCMAkku) – projektissa on kehitetty ns. faasimuutosmateriaaleihin (engl. PCM: phase change material) perustuvia lämpö- ja kylmäakkumoduuleja kulkuneuvosovelluksiin. Faasimuutosmateriaalien toiminta perustuu siihen, että materiaalin sulaessa ja uudelleen kiteytyessä sitoutuva ja vapautuva ns. latentti lämpö on suuri verrattuna lämpötilan muutoksessa sitoutuvaan ns. tuntuvaan lämpöön.

Lämpö- ja kylmäakkujen sovelluskohteet ovat olleet elintarvikkeiden ja verituotteiden lämpötilasäädellyt kuljetukset sekä Itella Oyj:n jakeluauton moottorin esilämmitys kylmäkäynnistyksen yhteydessä sekä ajonaikainen lisälämmitys talviolosuhteissa. Elintarvikkeiden ja verituotteiden kuljetuksissa on tavoitteena ollut parantaa kylmäketjujen energiatehokkuutta ja toimintavarmuutta. Lisäksi on tutkittu mahdollisuutta pienentää dieselmoottorikäyttöisten kylmäkoneiden pakokaasupäästöjä ja meluhaittoja taajama-ajossa. Lämpöakkukelityksessä on tavoitteena ollut parantaa diesel-käyttöisen jakeluauton polttoainetaloutta talviolosuhteissa korvaamalla nykyinen Ebersprecher-polttoainelämmitin joko osittain tai kokonaan faasimuutoslämpöakulla. Koska dieselmoottorista ei ole saatavilla hukkalämpöä lämpöakun lataukseen, on tutkittu lämmön talteenottoa pakoputkesta.

1.7.2006 – 31.3.2009 kestänyttä projektia rahoittivat Tekes, VTT, Lumikko Oy, VAK Oy, Eurocon Oy, Tuoretie Oy, SPR Veripalvelu, Itella Oyj, Easy Km Oy ja Danisco Sweeteners Oy. Lisäksi Hydrocell Oy lahjoitti tukimuskäyttöön harjalämmönvaihtimen. Tutkimukseen osallistui kolme osaamiskeskusta VTT:ltä: Uudet materiaalit (materiaalikehitys), Talotekniikka ja sisäympäristö (mallinnus) ja Päästöjen hallinta (seurantamittaukset), sekä Teknillisen korkeakoulun Energiatekniikan laitoksen Sovelletun termodynamiikan tutkimusryhmä (alijäähtymisilmiön tutkimus).

Tekijät kiittävät Tekesiä ja osallistuvia yrityksiä tutkimuksen rahoituksesta ja aktiivisesta osallistumisesta sekä johtoryhmätyöskentelyyn että käytännön kokeelliseen toimintaan.

Tampereella 23.3.2010

Tekijät

Sisällysluettelo

1	Johdanto	5
2	Tavoite	5
3	Sovelluskohteet	6
3.1	Elintarvikkeiden lämpötilasäädelyt kuljetukset	6
3.2	Verituotteiden kuljetukset	6
3.3	Jakeluauton moottorilämmitys	7
4	Menetelmät	8
4.1	Kaupallisten faasimuutosmateriaalien ominaisuuksien määrittäminen	8
4.2	Uusien PCM materiaalien kehitys	9
4.3	Lämpö- ja kylmäakkuosakekehitys	9
4.4	Lämmönvaihtimet pakokaasujen lämmön talteenottoon	12
4.5	Prototyyppien testaus	15
4.6	Alijäätymisilmiön tutkimus	18
4.7	Matemaattinen mallinnus	20
4.8	Jakeluauton laboratorio- ja kenttäkokeet	22
5	Tulokset	24
5.1	Kaupallisten faasimuutosmateriaalien ominaisuuksien määrittäminen	24
5.1.1	Elintarvikkeiden lämpötilasäädelyt kuljetukset	24
5.1.2	Verituotteiden kuljetukset	27
5.1.3	Jakeluauton moottorilämmitys	28
5.2	Uusien PCM materiaalien kehitys	32
5.2.1	Elintarvikkeiden lämpötilasäädelyt kuljetukset	32
5.2.2	Verituotteiden kuljetukset	32
5.2.3	Jakeluauton moottorilämmitys	36
5.3	Prototyyppien testaus	41
5.3.1	Elintarvikkeiden viileäkuljetukset	41
5.3.2	Elintarvikkeiden pakastekuljetukset	43
5.3.3	Verituotteiden kuljetukset	46
5.3.4	Jakeluauton moottorilämmitys	50
5.4	Alijäätymisilmiön tutkimus	55
5.4.1	Nesteiden alijäätymisen vaikuttavia tekijöitä	55
5.4.2	Alijäätymistilan pitkäaikaissäilyvyys	57
5.5	Matemaattinen mallinnus	64
5.5.1	Elintarvikkeiden viileäkuljetukset	64
5.5.2	Elintarvikkeiden pakastekuljetukset	68
5.5.3	Jakeluauton moottorilämmitys	73
5.6	Jakeluauton laboratorio- ja kenttäkokeet	78
6	Tulosten tarkastelu	89

1 Johdanto

Projektissa on kehitetty ns. faasimuutosmateriaaleihin (engl. PCM: phase change material) (Sharma, 2005) perustuvia lämpö- ja kylmäakkumoduuleja kulkuneuvosovelluksiin. Faasimuutosmateriaalien toiminta perustuu siihen, että materiaalin sulaessa ja uudelleen kiteytyessä sitoutuva ja vapautuva ns. latentti lämpö on suuri verrattuna lämpötilan muutoksessa sitoutuvaan ns. tuntuvaan lämpöön. Tunnetuin faasimuutosreaktio on veden jäätyminen ja sulaminen, johon sitoutuva lämpömäärä on myös suuri. Koska jäätyminen ja sulaminen tapahtuvat yleensä tietyssä, aineelle ominaisessa lämpötilassa, on faasimuutosakut aina räätälöitävä sovelluskohteen mukaan.

Yleisimmin käytetyt faasimuutosmateriaalit ovat kidevedelliset suolat eli suolahydraatit ja parafiinit, joista on saatavilla useita kaupallisia tuotteita. Suolojen ongelmana ovat kideveden erkaantumisesta aiheutuva epästabiilisuus ja korrosio, parafiinit sulavat laajalla lämpötila-alueella ja niiden tiheys on alhainen. Uusi mielenkiintoinen faasimuutosmateriaaliryhmä ovat ns. sokerialkoholit, esim. ksylitoli.

Eräillä yhdisteillä, etenkin suolahydraateilla, on taipumus kiteytyä huomattavasti sulamispistettä alhaisemmassa lämpötilassa. Ilmiötä kutsutaan alijäähtymiseksi. Sopivissa olosuhteissa alijäähtynyt neste voi säilyä sulana jopa vuosia. Kun tällainen neste kiteytetään ulkoisen häiriön, esim. mekaaninen sekoitus tai kiteytymiskeskusten lisääminen, avulla, vapautuu kiteytymisen yhteydessä faasimuutokseen sitoutunut latentti lämpö. Ilmiötä voitaisiin käyttää lämmön pitkäaikaisvarastointiin tai lämpöakun kauko-ohjaukseen, jos se opittaisiin hallitsemaan (Sandnes, 2006).

Lämpö- ja kylmäakkujen sovelluskohteet tässä projektissa ovat olleet elintarvikkeiden ja verituotteiden lämpötilasäädellyt kuljetukset sekä Itella Oyj:n jakeluauton moottorin esilämmitys kylmäkäynnistyksen yhteydessä sekä ajonaikainen lisälämmitys talviolosuhteissa. Itse faasimuutosmateriaalin valinnan lisäksi on kehitetty näiden materiaalien pakkaustekniikkaa lämpö- ja kylmäakuiksi sekä tutkittu lämmönsiirtoa prototyyppiakuissa sekä kokeellisesti että matemaattisten mallien avulla.

2 Tavoite

Elintarvikkeiden ja verituotteiden kuljetuksissa on tavoitteena ollut parantaa kylmäketjujen energiatehokkuutta ja toimintavarmuutta. Lisäksi on tutkittu mahdollisuutta pienentää dieselmoottorikäyttöisten kylmäkoneiden pakokaasupäästöjä ja meluhaittoja taajama-ajossa. Lämpöakkukehityksessä on tavoitteena ollut parantaa diesel-käyttöisen jakeluauton polttoainetaloutta talviolosuhteissa korvaamalla nykyinen Ebersprecher-polttoainelämmitin joko osittain tai kokonaan faasimuutoslämpöakulla. Koska dieselmoottorista ei ole saatavilla hukkalämpöä lämpöakun lataukseen, on tutkittu lämmön talteenottoa pakoputkesta.

Projektin alussa kartoitettiin sovelluskohtaiset vaatimukset kylmä- ja lämpöakkujen toiminnalle sekä soveltuvien kaupallisten faasimuutosmateriaalien suorituskyky näissä kohteissa. Tämän jälkeen tavoitteena oli kehittää uusia materiaaleja kohteisiin, joissa kaupallisten materiaalien suorituskyky ei ole ollut riittävä.

Elintarvikkeiden ja verituotteiden viileä- ja pakastekuljetuksiin sekä jakeluauton moottorilämmitykseen oli tavoitteena rakentaa prototyypilämpö- ja kylmäakkuja, joiden suorituskyky varmennettaisiin laboratoriokeihin, matemaattisin mallein ja soveltuvien osin kenttäkokein. TKK:lla on perehdytty alijäähtymisilmön fysiikkaan ja mahdollisuuteen hyödyntää sitä lämpöakun ohjauksessa..

3 Sovelluskohteet

3.1 Elintarvikkeiden lämpötilasäädellyt kuljetukset

Elintarvikkeiden lämpötilasäädelyjä kuljetuksia säädellään kansainvälisin määräyksin (Finlex, 1981). Kuljetukset voidaan karkeasti jakaa pakastekuljetuksiin, joiden lämpötila on alle -18 °C , ja viileäkuljetuksiin, joiden lämpötila on $0 - +8\text{ °C}$. Eri elintarvikkeiden viileäkuljetuslämpötilat poikkeavat toisistaan, esim. maitotuotteet ja vihannekset alle $+6\text{ °C}$ ja siipikarja alle $+4\text{ °C}$. Kuljetuskaluston lämpötilasäätö hoidetaan tyypillisesti dieselmoottorikäyttöisellä kylmäkoneella. Projektin tavoitteena on ollut selvittää, voidaanko faasimuutosmateriaaleihin perustuvien kylmävaraajien avulla pienentää kylmäkoneen dieselmoottorin aiheuttamia pakokaasupäästöjä ja meluhaittoja etenkin taajama-ajossa. Ajatuksena on ollut, että kylmäkone käy maantieajossa normaalisti ja varaa kylmäakkuja ja että kylmäkone sammutetaan tilapäisesti taajamaan tultaessa, jolloin kylmäakku pitää kuormatilan halutulla lämpötila-alueella.

Elintarvikkeiden kylmäketju jakautuu runkolinjoihin tuottajilta jakelukeskuksiin ja alueelliseen jakeluliikenteeseen. Jakeluliikenteessä joudutaan käytännössä kuljettamaan eri lämpötiloissa kuljetettavia viileätuotteita samassa autossa. Samaa kalustoa käytetään vuoroin viileä- ja vuoroin pakastekuljetuksiin. Ns. monilämpötilakuljetuksissa kuormatila on jaettu väliverholla osiin, joiden lämpötilat säädetään eri lämpötiloihin erillisillä höyrystimillä.

Ensisijaiseksi sovelluskohteeksi valittiin yhdellä höyrystimellä varustettu viileäkuljetusjakeluauto, joka toimii pääkaupunkiseudun ulkopuolella, missä siirtymätaipaleet ovat riittävän pitkiä kylmäakun varaamiseen ajon aikana. Vuoden 2007 lopussa päätettiin luopua viileäkuljetuskonseptin jatkokehityksestä ja valittiin uudeksi sovelluskohteeksi pakastekuljetukset, josta esimerkkinä oli kylmävaraajilla jäähdytettävä jäätelöauto, jonka kylmävaraajat jäädytettäisiin hiilidioksidilla ennen ajoa.

3.2 Verituotteiden kuljetukset

Veripalvelulla on käytössä 2500 styrox -kylmälaukkuja verituotteiden kuljettamiseen. Tärkein kuljetuslämpötila on $+17 - +24\text{ °C}$, jossa kuljetetaan kokoveriä ja trombosyyttivalmisteita. Tulevien määräysten mukainen uusi kuljetuslämpötila on $+20 - +24\text{ °C}$. Kokoverien ja trombosyyttivalmisteiden kuljetuksessa kylmävaraajana käytetään tällä hetkellä PA/PE pussiin pakattua butaanidiolia, jonka sulamispiste on noin $+19\text{ °C}$. Butaanidiolin sulamispiste on liian alhainen ja se laskee edelleen, kun hygroskooppinen dioli imee vettä muovikalvon läpi. Butaanidiolin käyttöikä on noin 2 vuotta. Tavoitteena on ollut butaanidiolin korvaaminen esim. parafiinilla.

Punasoluvalmisteita kuljetetaan 0 - + 10 °C:ssa. Niin ikään punasoluvalmisteiden kuljetusten temperointiin pyrittiin löytämään sopiva parafiini tms. faasimuutosmateriaali.

Pakastekuljetukset hoidetaan hiilihappojäällä (AGA). Hiilihappojää haurastuttaa verituotepusseja, joiden käsittely on erittäin hankalaa. Myös hiilihappojään korvaaminen faasimuutossuolalla selvitettiin.



Kuva 3.2.1. SPR Veripalvelun käyttämä kylmälaukku ja kylmäakkuja.

3.3 Jakeluauton moottorilämmitys

Itella Oyj:n käyttämässä VW Caddy 1.9 TDI jakeluautossa, kuva 3.3.1 on Ebersprcher-polttoainelämmitin moottorin esi- ja lisälämmittimenä. Moottorin esilämmityksen on todettu vähentävän merkittävästi pakokaasupäästöjä ja moottorin kulumista kylmäkäynnistyksen yhteydessä (Motiva.fi).

Polttoainelämmitin kytkeytyy päälle ajon aikana, kun jäähdytysnesteen lämpötila laskee alle 70 asteen. Koska jakeluliikenteessä keskinopeus on pieni ja joutokäynnin osuus merkittävä, lisää polttoainelämmitin auton diesel-polttoaineen kulutusta talviolosuhteissa useilla litroilla 100 km kohden. Projektin tavoitteena on ollut korvata polttoainelämmitin joko osittain tai kokonaan faasimuutoslämpökulla ja siten parantaa jakeluauton polttoainetaloutta talviolosuhteissa. Koska moottorista ei ole saatavilla hukkalämpöä lämpökun lataukseen, päätettiin tutkia lämmön talteenottoa pakoputkesta. Aiemmin on maailmalla tutkittu pakokaasujen hukkalämmön käyttöä auton sisätilan lämmitykseen (Diehl, 2001, Poutot, 2004).



Kuva 3.3.1. VW Caddy 1.9 TDI jakeluauto.

4 Menetelmät

4.1 Kaupallisten faasimuutosmateriaalien ominaisuuksien määrittäminen

Kaupallisten faasinmuutosmateriaalien sulamis- ja kiteytyslämpötilat sekä –lämmöt eli -entalpiat määritettiin differentiaalisella pyyhkäisykalorimetrillä (DSC) (TA Instruments DSC 2920). 5 - 10 mg näytemateriaalia pakattiin hermeettisesti suljettavaan alumiiniupokkaaseen mittausta varten. Pienestä näytekoota johtuen DSC mittaus korostaa alijäähtymisilmiötä.

Valmiiksi pussitettuja kaupallisia faasimuutosmoduuleja lämmitettiin ja jäädytettiin lämpökaapissa, kylmälaukussa tai pakastimessa. Pakkausmateriaalina kaupallisissa tuotteissa on käytetty joko PE/alumiinifoliota, kuva 4.1.1., tai PE-muovipulloja. SGL Carbon Groupin (sglcarbon.com) Ecophit[®] -tuotemerkillä myytävissä moduuleissa faasimuutosmateriaali on ensin imeytetty huokoiseen grafiittilevyyn lämmönjohtavuuden parantamiseksi ja sitten pakattu PE/alumiinifolioon.



Kuva 4.1.1. Kaupallisia PE/alumiinifolioon pakattuja faasimuutossuoloja.

4.2 Uusien PCM materiaalien kehitys

Uusien faasimuutosmateriaalien kehityksessä on keskitytty sovelluslämpötiloihin, joissa kaupalliset tuotteet eivät ole toimineet tyydyttävästi. Näitä ovat olleet kokoverien ja trombosyyttituotteiden kuljetus + 20 - + 24 asteessa ja lämpöakku + 80 asteessa. Verituotteiden kuljetukseen on kehitetty rasvahapposeoksia ja lämpöakkuun ksylitolipohjaisia ratkaisuja.

Uusien materiaalien lämpötekniset ominaisuudet on aluksi määritetty DSC:llä. Lupaavimpia rasvahapposeoksia on pakattu SPR Veripalvelun käyttämiin PA/PE pusseihin.

Ksylitolin materiaalikehityksessä on keskitytty ksylitolin sulamis-/kiteytymislämpötilan laskemiseen ja ksylitolin kiteytymisongelmien ratkaisemiseen. Sulamispistettä laskettiin seostamalla ksylitoliin sopivia sokeryhdisteitä. Kiteytymisongelmaa on pyritty helpottamaan ultraäänellä, mekaanisella sekoituksella, sekoittamalla ksylitoliin sopivia nukleoointiaineita, sulan viskositeettia ja pintajännitystä alentavia aineita sekä lämpötilaa ja pH:ta muuttamalla. Kokeet on tehty koeputkissa, joiden lämpötilaa on säädetty lämpöhauteella.

4.3 Lämpö- ja kylmäakkumoduulikehitys

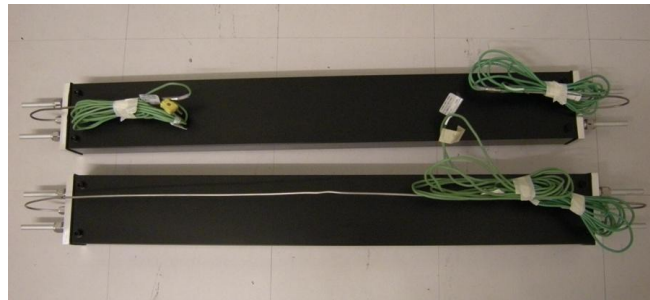
Elintarvikkeiden viileäkuljetuksiin soveltuvat kylmäakut päätettiin testata Lumikko Oy:n testilaatikossa, johon sopiva kylmäakun moduulikoko oli 2 m². Projektissa on valmistettu kaksi kylmäakun prototyyppiä. Ensimmäinen prototyyppi oli 2000 x 900 mm² alumiinihunajakennolevy, jonka paksuus oli 8 mm. Hunajakennoon liimattiin 0,5 mm alumiiniset pintalevyt Prepreg-tyyppisellä epoksiliimakalvolla ja se täytettiin 10,6 kg Rubitherm GmbH:n (Rubitherm.com) toimittamaa RT2 parafiinia, jonka sulamispiste on 4 °C, kuva 4.3.1.



Kuva 4.3.1. Alumiini-hunajakennolevyn täyttö faasimuutosparafiinilla.

Toiseen kylmäakkuun koteloitiin 10 kpl SGL Carbon Groupin (sglcarbon.com) toimittamia 450 x 370 x 10 mm³ Ecophit-grafiittilevyjä, joihin oli imeytetty samaa RT2 parafiinia. Kotelo valmistettiin 0,5 mm alumiinipelistä ja 10 mm alumiiniprofiileista ja sen ulkomitat olivat 970x2000x11 mm³. Grafiitin avulla pyrittiin parantamaan akun lämmönjohtavuutta. Parafiinia akussa oli arviolta 12,5 kg ja grafiittia 2,5 kg.

Pakastekuljetuskokeisiin valmistettiin kaksi kylmävaraajaa alumiinipalkeista, kuva 4.3.2. Palkkien sisätilavuus suljettuna oli 712 * 44 * 94 mm³ ja seinämän vahvuus 3 mm. Toinen palkeista oli eloksoitu sisäpuolelta. Palkkien kokonaispituus oli 750 mm. Faasinmuutosmateriaalin jäädyttämistä varten palkkien läpi kulki alumiiniset höyrystinputket, joihin jäädyttävä hiilidioksidi johdettiin. Kummankin palkin sisälle laitettiin kaksi lämpötila-anturia, jotka mittasivat lämpötilaa palkissa olevasta faasinmuutosmateriaalista. Lämpötila-anturit sijaitsivat 200 mm palkin päästä mitattuna. Kumpikin palkki täytettiin Cristopian (Cristopia.com) -33 suolan ja Timrexin BNB90 eksfolioidun grafiitin seoksella. Seoksen kokonaismassa oli 3532 g, josta grafiittia oli 6,25 paino-%. Palkkien ulkopinnat maalattiin mattamustalla säteilylämmönsiirron parantamiseksi.



Kuva 4.3.2. Vasemmalla pakastekuljetukseen kehitetyn kylmävaraajapalkin pää, jossa näkyy kaksi jäähdytysputkea ja lämpötila-anturin pää. Oikealla koko palkit.

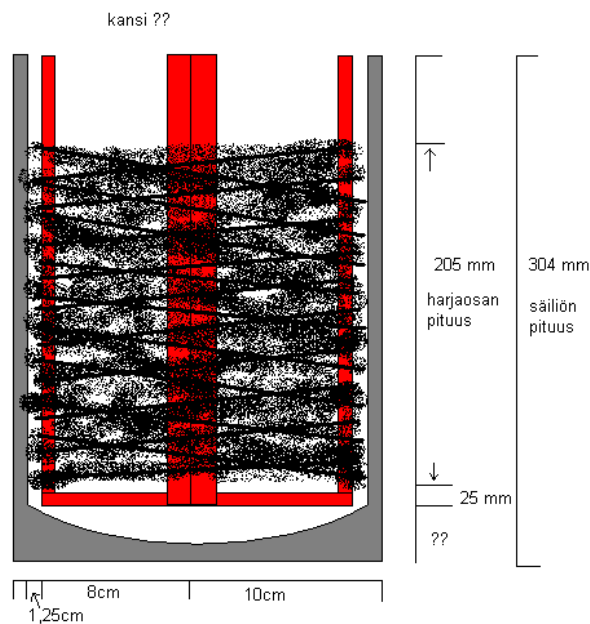
Verikuljetuskylmäakut kokoverien ja trobosyyttien kuljetukseen (+20 – +24 °C) valmistettiin pussittamalla vaihtoehtoisia faasinmuutosmateriaaleja SPR Veripalvelun käyttämään PA/PE-muovikalvoon kuumasaumaamalla. Akun koko oli 1200 g, kuva 3.2.1. SPR:lle kartoitettiin vaihtoehtoisina pakkausmateriaaleina kuumille elintarvikkeille tarkoitettua PA/MDPE kalvoa ja lämpöstabiloitua PA6 kalvoa. PA/MDPE kalvo oli vahvuudeltaan 0,1 mm ja PA6 kalvo 0,03 mm. Molemmat kalvot olivat putkimaisia, jolloin saumattavaksi jäi vain pussin päädyt. Testatut kalvot koettiin liian ohuiksi käyttötarkoitukseen.

Pakastekuljetukseen soveltuvia suolavesiä pakattiin Vink Finland Oy:n markkinoimaan 10 mm paksuun PP-kennolevyyn, jonka päät suljettiin epoksiliimalla. Vaihtoehtona testattiin kaupallista grafiittia imeytettyä suolavettä.

Ensimmäisen sukupolven lämpöakuksi valittiin 6 dm³ tyhjöeristetty, ruostumattomasta teräksestä valmistettu nestetyppiastia, jonka korkeus oli 300 mm ja ulkohalkaisija 200 mm, kuva 4.3.3. Lämmönvaihtimeksi valittiin Hydrocell Oy:n valmistama harjalämmönsiirrin, jonka ruode oli 10/12 mm teräsputkea ja harjakset alumiinia. Harjan ulkohalkaisija vastasi lämpöakun sisähalkaisijaa ja oli 185 mm. Lämpöakun kaavakuva on esitetty kuvassa 4.3.4. Faasinmuutosmateriaaliksi valittiin kaupallinen Rubitherm GmbH:n (Rubitherm.com) RT80 parafiini, joka sulaa 70 ja 80 °C:n välillä.



Kuva 4.3.3. Lämpöakussa käytetty 6 dm³ nestetyppiastia.



Kuva 4.3.4. Lämpöakun kaavakuva. Jäähdytysneste virtaa harjalämmönsiirtimen punaisella merkityssä ruodeputkessa.

Toisen sukupolven lämpöakussa käytettiin samaa 6 dm³ tyhjiöeritettyä nestetyppiastiaa kuin ensimmäisen sukupolven lämpöakussa. Astian sisään rakennettiin 36 kappaletta ruostumattomia teräsputkia sisältävä patteristo, kuva 4.3.5. Teräsputket olivat 220 mm pitkiä ja halkaisijaltaan 25 mm. Putkien sisälle pakattiin Climator AB:n (Climator.com) Climsel C70 PCM suolaa. PCM suolaa oli putkissa yhteensä noin 4 kg. Putkien toinen pää hitsattiin umpeen ja toinen pää suljettiin tiivistetyllä ruostumattomalla terästäpilla. Liitos varmistettiin epoksiliimalla ja kutistesukalla. Faasinmuutosmateriaalilla täytetyt ja hermeettisesti suljetut teräsputket painoivat yhteensä noin 5320 g. Toisen sukupolven lämpöakussa jäähdytysneste virtasi nestetyppiastian pohjalle kuvan 4.3.5. keskiputkessa ja palasi takaisin pintaan suolalla

täytettyjen putkien välistä ja sitten astian kannesta ulos. Lämpö siirtyi faasimuutossuolaan teräsputkien seinämän läpi ylöspäin suuntautuneessa paluuvirtauksessa. Teräsputkien väliseen jäähdystysnestetilaa asennettiin kaksi lämpötila-anturia akun lämpötilaa mittaamaan.



Kuva 4.3.5. Toisen sukupolven lämpöakun nestetyppiastia ja PCM -patteristo.

4.4 Lämmönvaihtimet pakokaasujen lämmön talteenottoon

Pakokaasujen lämmön talteenottoon tarvitaan kaasu-neste-lämmönvaihdin, jotta pakokaasun lämpö saadaan siirrettyä moottorin jäähdystysnesteeseen. Tähän tarkoitukseen käytettävän lämmönvaihtimen tulee olla riittävän pienikokoinen, jotta se mahtuu auton moottoritilaan tai alustaan, sekä nestetilavuudeltaan ja massaltaan riittävän pieni, jotta lisääntynyt jäähdystysnestemäärä ja massa eivät hidasta liikaa kylmän moottorin lämpenemistä lämpökapasiteetillaan. Auton moottorin tuottaman pakokaasun määrä ja lämpötila vaihtelee myös voimakkaasti kulloisenkin pyörimisnopeus- ja kuormitusilanteen mukaan, joten lämmönvaihtimen lämpökapasiteetin tulisi olla mahdollisimman pieni, jotta pystytään hyödyntämään pakokaasun lämpömäärän piikit. Koska kaasusta on vaikeampi siirtää lämpöä kuin nesteestä, lämmönvaihtimen kaasupinta-alan tulisi olla mahdollisimman suuri. Erityisesti lämmönvaihtimen kaasun virtausvastuksen tulisi olla mahdollisimman pieni, jotta polttomoottorin toiminta ei häiriinny.

Pakokaasujen lämmön talteenottoon kokeiltiin kolmen tyyppisiä lämmönvaihtimia: putki-, levy- ja lamellilämmönvaihtimia. Niitä vertailtiin VTT:n omistamaa Audi A4 1,9 TDI – henkilöautoa käyttäen. Autoa ajettiin laboratoriossa alustadynamometrillä ja sen pakokaasu johdettiin kulloinkin kokeiltavan lämmönvaihtimen läpi ja mitattiin lämmönvaihtimessa kiertävän veden lämpötilaa. Vettä kierrätettiin sähköisellä vesipumpulla (erillään moottorin jäähdystysnestekierrosta). Autoa ajettiin aina samaa sykliä käyttäen, jota käytetään myös pakokaasupäästöjen ja polttoaineenkulutuksen määrittämiseen Euro-normien mukaisesti. 20 minuuttia pitkä sykli sisältää enimmäkseen kaupunkiajoa ja lopussa lyhyen maantieajo-osuuden. Alustadynamometri säätää vetopyörien pyörittämien rullien pyörittämiseen

tarvittavaa momenttia kulloisenkin ajotilanteen mukaan niin, että moottorille tilanne vastaa normaalia ajoa ennalta asetetulla auton massalla. Kukin testi aloitettiin aina kylmällä moottorilla ja pakokaasulämmönvaihtimella, jotta saatiin selville lämmönvaihtimen toiminta myös lämpimäksikäytön aikana.

Putkilämmönvaihtimia valmistettiin itse VTT:llä kaksi kappaletta erilaisella mitoituksella suoria kupariputkia käyttäen. Pakokaasu johdettiin putkien sisään ja jäähdytysneste putkien väliin. Toista putkilämmönvaihdinta kokeiltiin ajaa myös toisin päin. Levylämmönvaihtimena kokeiltiin kaupallista Raucell Oy:n ruostumattomasta teräksestä valmistamaa, patentoitua ja täysin hitsattua kaasu-neste-lämmönvaihdinta. Lamellilämmönvaihtimena kokeiltiin autoissa paljon käytettyä lämmönvaihdintyyppiä, jossa jäähdytysneste johdetaan litteisiin putkiin ja ilma putkien väleihin, jotka ovat täynnä poikittaisia lamelleja. Autoissa kyseisiä lämmönvaihtimia käytetään ennestään moottorin jäähdytysnesteen ja ahtoilman jäähdyttämiseen, sekä sisäilman lämmittämiseen, kuparista/messingistä ja alumiinista valmistettuina. Molempia materiaaleja kokeiltiin pakokaasun lämmön talteenottoon.

Parhaaksi lämmönvaihdintyyppiä havaittiin alumiininen lamellilämmönvaihdin. Kupari/messinkilämmönvaihtimet ovat koottu tinalla, joka sulaa pakokaasun lämmöstä. Alumiinilämmönvaihtimet, jotka ovat koottu alumiinia sulattamalla, kestävät pakokaasun lämpötilan, jonka on mitattu VW Caddyssä käyvän jopa lähes +400 °C:ssa. VW Caddyyn valittiin niin suuri alumiininen lamellilämmönvaihdin, kuin sen pakoputkitunneliin mahtui. Sopiva lämmönvaihdin saatiin autokäyttöön tehdystä kaupallisesta öljynjäähdytinkennosta (kuva 4.4.1), jonka ulkomitat ovat noin 160x200x40 mm. Koska kennon paksuus on pieni, niitä laitettiin kaksi peräkkäin ja vesikierto kytkettiin sarjaan. Vesi kiertää pakokaasun virtaussuunnassa ensin jälkimmäisessä kennossa, jonka jälkeen ensimmäisessä. Kennoille tehtiin ruostumattomasta teräslevystä kotelo (kuvat 4.4.2 ja 4.4.3), joka eristettiin ja liitettiin auton pakoputkeen pakoputkitunnelissa, niin lähelle moottoria kuin mahdollista (kuva 4.4.4).



Kuva 4.4.1. Alumiinikenno.



Kuva 4.4.2. Kennojen kotelo.



Kuva 4.4.3. Kennojen kotelo kennot sisään suljettuina ja eristettynä, letkuliittimineen.



Kuva 4.4.4. Pakokaasulämmönvaihdin auton alustassa.

4.5 Prototyyppien testaus

Elintarvikkeiden viileäkuljetuksiin suunnitellut n. 2 m² kylmäakkulevyt testattiin Lumikko Oy:n testilaatikossa, jonka ulkomitat olivat 2000x2500x900 mm³, kuva 4.5.1. Koska laatikon lämpöhäviöt olivat suuremmat kuin FRC-korisessa kuljetusautossa, tehtiin mittaukset + 10 °C ulkolämpötilassa Lumikko Oy:n laboratoriossa. Näin katsottiin saatavan sopivaa mittaustietoa simuloinneissa käytettävän VTT-Talo –mallin (Tuomaala, 2002) verifiointiin.



Kuva 4.5.1. Viileäkuljetuskylmäakku Lumikko Oy:n testilaatikossa. Vasemmalla on kylmäkoneen höyrystin ja oikealla kylmäakkulevy.

Jäätelöauton jäähytykseen valmistetut prototyypipalkit testattiin VTT:n laboratoriossa ja Lumikko Oy:n toisessa testilaatikossa, joka oli kooltaan $39 \times 82,5 \times 105,5 \text{ cm}^3$ ja joka oli välihyllyllä jaettu kahteen osaan, kuva 4.5.2. Alustavat lataus- ja purkutestit tehtiin VTT:llä pakastimessa ja huoneenlämmössä (-42 °C ja 20 °C). Lumikon testilaatikossa tehdyissä testeissä PCM kiteytettiin hiilidioksidin avulla.

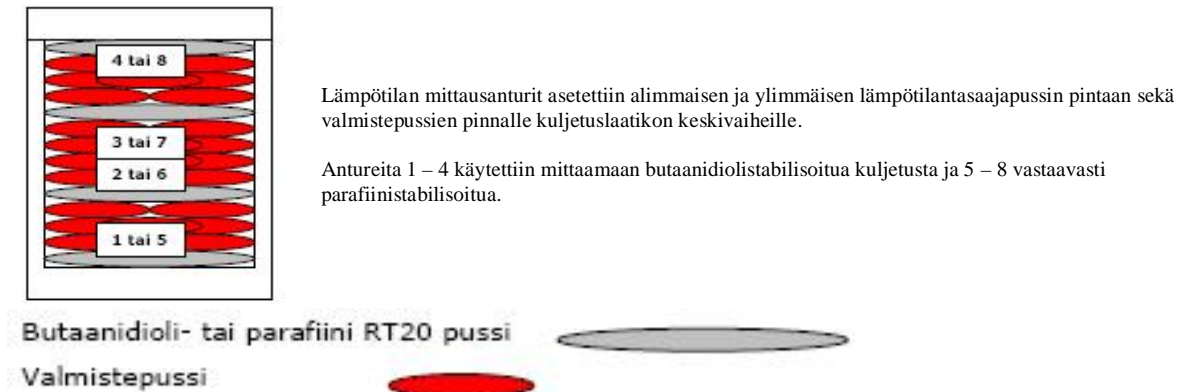


Kuva 4.5.2. Pakastekuljetuspalkit (punaiset nuolet) Lumikko Oy:n toisessa testilaatikossa.

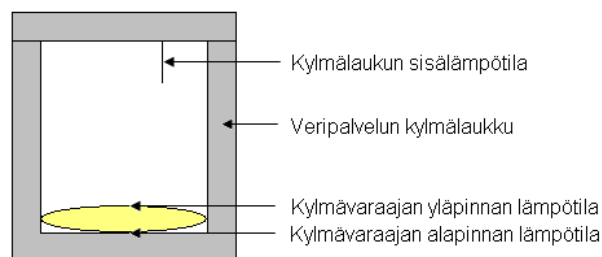
Verikuljetuksiin suunnitellut kylmäakut testattiin joko VTT:llä Veripalvelun kylmälaukussa eri lämpötiloissa ($< -20 \text{ °C}$, $+4 \text{ °C}$ ja $+22 \text{ °C}$) ja Airam Electric Oy:n markkinoimassa sähkökäyttöisessä kylmä-lämpölaaukussa ($+22 \text{ °C}$) tai SPR Veripalvelun laboratoriossa ($+4 \text{ °C}$ ja $+22 \text{ °C}$).

Suljettua, tyhjää Veripalvelun kylmälaukua, jonka kanteen tai pohjaan oli kiinnitetty kylmäakku, pidettiin pakastelämpötiloihin soveltuvien faasinmuutosmateriaalien testeissä vuorotellen pakastimessa, jonka lämpötila oli noin -42 °C ja huoneilmassa $+20 \text{ °C}$. Kylmäakun ja laukun sisälämpötilaa seurattiin kylmäakun kiteytyessä pakastimessa ja sulaessa huoneilmassa. Huoneenlämpötilakuljetuksiin soveltuvien faasimuutosmateriaalien testeissä kylmälaukua pidettiin vuoroin pakastimessa -22 °C ja vuoroin lämpökaapissa $+35 \text{ °C}$.

SPR Veripalvelu testasi verituotteiden kuljetukseen soveltuvia PCM materiaaleja omissa testeissään. SPR Veripalvelun koejärjestely on esitetty kuvassa 4.5.3. Erona VTT:n testeihin oli (kuva 4.5.4), että Veripalvelun kokeissa kylmälaukun sisällä oli kylmäakun lisäksi verituotepusseja, jolloin lämpö pääsi siirtymään myös johtumalla.

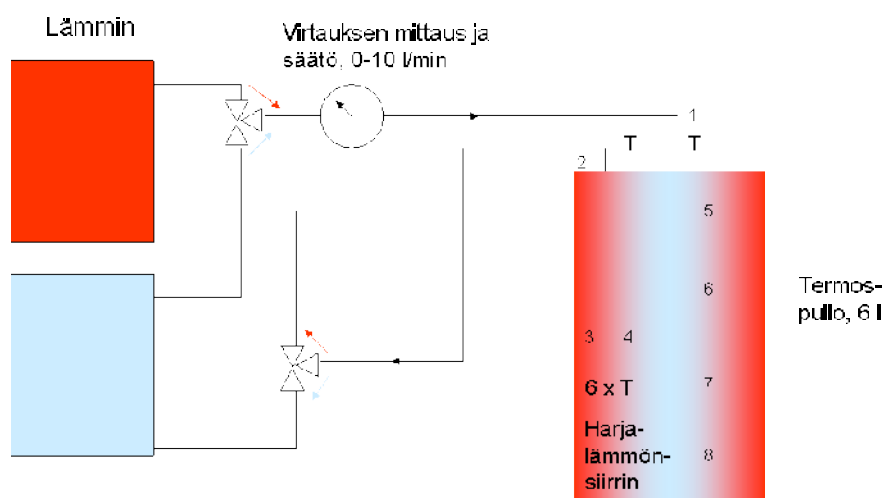


Kuva 4.5.3. SPR Veripalvelun koejärjestely parafiini-jäähdytyspussien testaamiseksi.



Kuva 4.5.4. VTT:n testeissä käytetyn kylmälaukun kaaviokuva. Kylmälaukku on SPR Veripalvelun kuljetuksissa käyttämä styrox-laukku.

Lämpöakun testaamiseksi suunniteltiin ja rakennettiin tietokoneavusteinen mittausjärjestelmä, jonka avulla lämpöakku voitiin ladata ja purkaa vesi/glykolikiertoisilla lämpö- ja kylmähauteilla. Koejärjestely on esitetty kuvissa 4.5.5. ja 4.5.6. Koelaitteistolla saadaan mitattua lämpöakun lataus- ja purkutehot ja -energiat virtausnopeuden ja lämpötilan funktiona.



Kuva 4.5.5. Lämpöakun mittausjärjestelmän kytkentäkaavio.



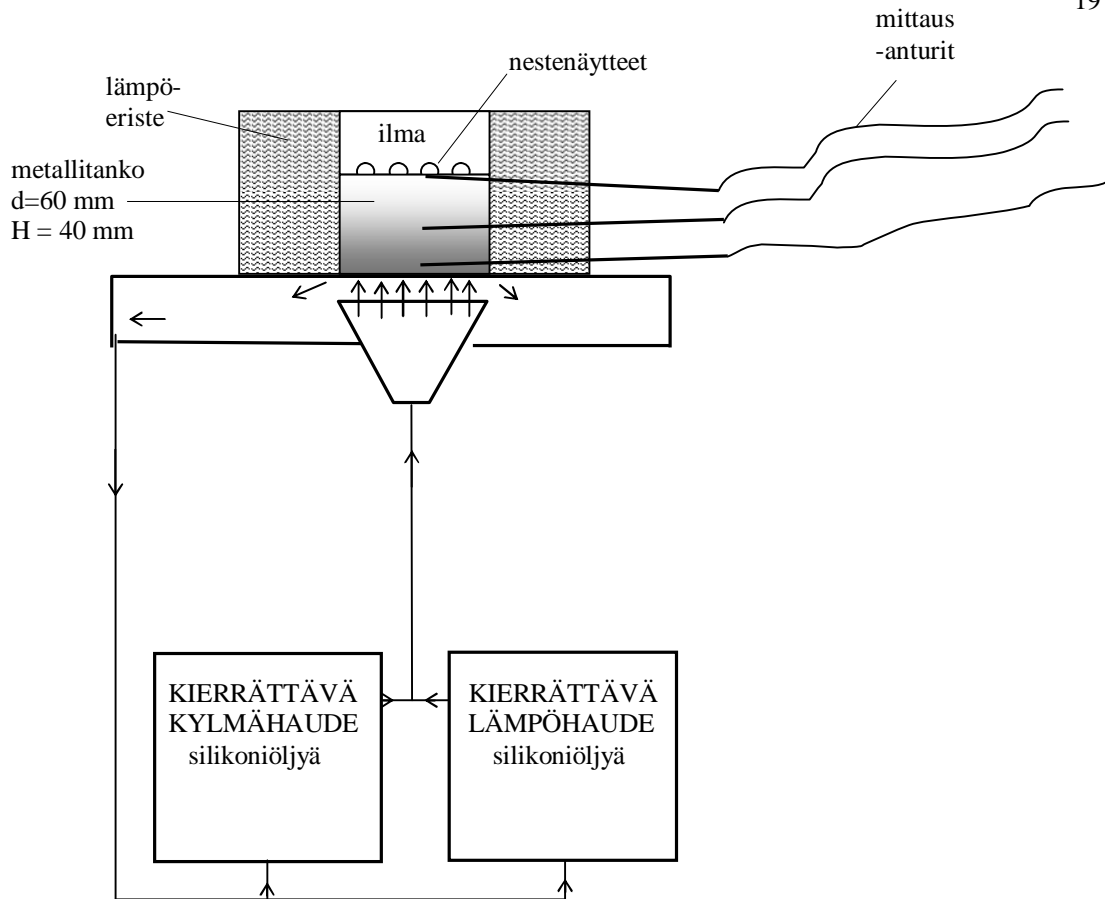
Kuva 4.5.6. Lämpöakun tietokoneohjattu mittauslaitteisto.

4.6 Alijäätymisilmiön tutkimus

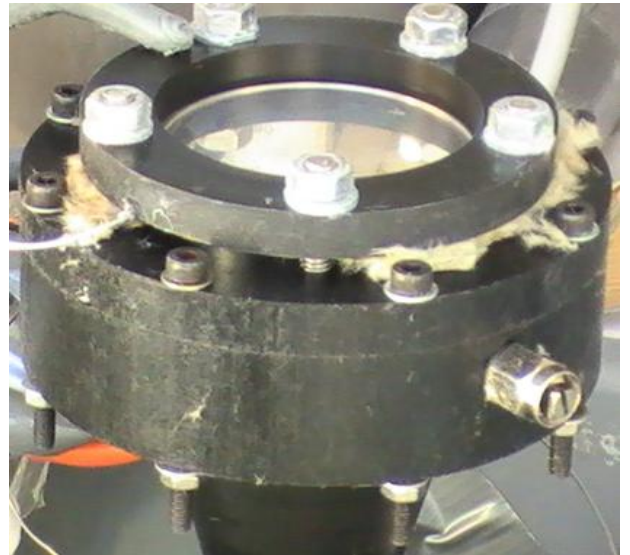
Alijäätymistutkimusta varten rakennettiin TKK Energiatekniikan laitoksessa Sovelletun termodynamiikan tutkimusryhmässä erilaisia koelaitteistoja. Jäähdytystangolla (kuva 4.6.1 ja 4.6.2a) saadaan määritettyä metalli-neste rajapinnan lämpötila kiteytymisen käynnistyessä sekä rajapinnalle kohdistuva jäähdytysteho (W/m^2). Myös jäähdytyskiekkolaitteistolla (kuva 4.6.2b) saadaan rajapinnan lämpötila hyvällä tarkkuudella määritettyä. Tämän laitteiston etu on lähinnä suuremman jäähdytysnopeuden ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$) aikaansaaminen ja tutkittavan metallipinnan helpompi vaihdettavuus. Rajapinnalle kohdistuvaa jäähdytystehoa ei voida tällä laitteella kuitenkaan määrittää. Molemmilla laitteistoilla voidaan mitata joko ohuita nestekerroksia tai vaihtoehtoisesti useita kymmeniä pisaranäytteitä samanaikaisesti. Suolahydraattien ja veden kiteytymisen käynnistyessä alijäähtyneestä tilasta kohoaa lämpötila äkillisesti kohti termodynaamista tasapainokiteytymislämpötilaa. Tämä on selvästi havaittavissa rajapinnan lämpötilamittauksesta, jolloin nestekerrosten kiteytymisen käynnistymislämpötila saadaan määritettyä. Mikäli mitataan pientä pisaraa tai monia pisaroita samaan aikaan, on kiteytymisen käynnistyminen määritettävä muulla tavoin. Tässä työssä määrittäminen toteutettiin vidoimalla jäähdytys ja kiteytyminen ja synkronoimalla lämpötilamittauksen ja videokameran kuvan ajanotot keskenään.

Nopeampia, mutta selvästi epätarkempia mittauksia toteutettiin jäähdyttämällä nestepisaroita metallilevyjen päällä, metallikapseleissa, metallikouruissa sekä lasikoeputkissa ja dekanteriasioissa kylmähuoneessa.

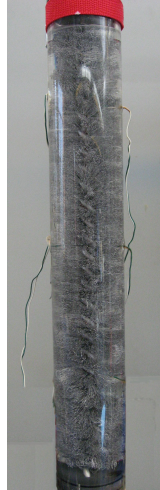
Työssä rakennettiin myös harjalämmönsiirrin (BHX) tutkimuslaitteisto (kuva 4.6.3), jonka avulla tutkittiin latentin lämmön vapauttamista alijäähtyneistä suolahydraateista. Laitteiston ulkokuori valmistettiin läpinäkyvästä muovista, jotta suolahydraattien alijäähtymiskäyttäytymistä lämmönvaihtimessa voidaan tarkastella myös visuaalisesti. Laitteiston toimintaa verrattiin Hyrdorcell Oy:n valmistamaan harjalämmönvaihtimeen, joka poikkeaa TKK:lla rakennetusta laitteesta kiertonesteen kulkusuunnan, harjapituuden ja -tiheyden osalta. Tutkimusmenetelmiä ja laitteistoja on esitetty lähemmin lähteessä (Seppälä, 2008).



Kuva 4.6.1. Alijäähdytyskoelaitteisto. Kuvassa on esitetty jäähdytystanko-moduuli.



Kuva 4.6.2. a) Vasemmalla eristämätön jäähdytystanko-moduuli ja b) oikealla vastaava jäähdytyskiekko-moduuli. Tutkittava näytteet asetettiin kuvassa kirkkaana näkyvälle metallipinnalle.

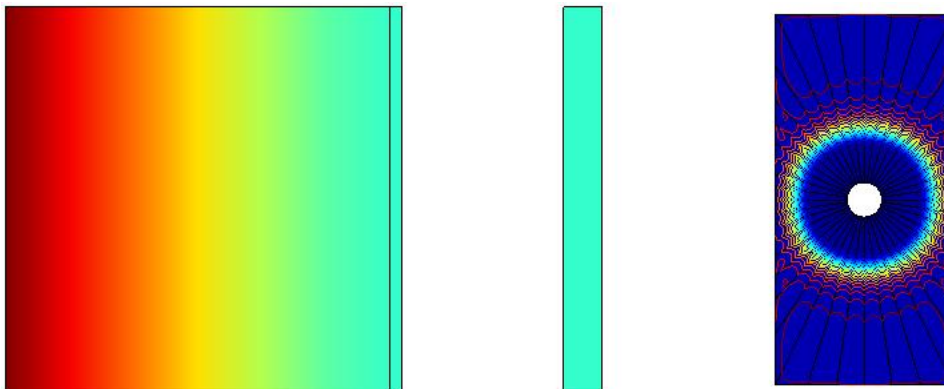


Kuva 4.6.3. Putkimainen harjalämmönsiirrinlaitteisto. Harjavaihdin sijaitsee läpinäkyvän putkilon sisällä. Lämpönpurkukokeissa laitteisto eristettiin vuorivillalla (Keinänen, 2007)

4.7 Matemaattinen mallinnus

Jakeluauton mallinnuksessa käytettiin VTT-Talo ohjelmistoa (Tuomaala, 2002), joka on tarkoitettu rakennusten lämpödynamiikan sekä ilmanvaihdon mallintamiseen. Seinissä voi olla eri materiaalikerroksia ja sisältää faasimuutosmateriaaleja. Ohjelmiston faasimuutosmalli on kehitetty ja testattu vuonna 2007 päättyneessä projektissa (Alanen, 2007). Lämmön johtuminen mallinetaan yksiulotteisena tilavuusalkiomenetelmällä. Tässä tapauksessa levymainen faasimuutosmateriaali oli osa kattorakennetta. VTT-Talo-mallissa on valmiina sisäpintojen konvektiivisen ja säteilylämmönsiirron laskenta. Tämä on laskennan onnistumisen kannalta tärkeää koska faasimuutosmateriaalin ja ilmatilan välinen lämmönsiirto useimmiten rajoittaa PCM:n hyödyntämistä.

Jäätelöauton laskentaan käytettiin elementtimenetelmään perustuvaa Comsol Multiphysics-ohjelmistoa koska samanaikaisesti haluttiin laskea jäähdytyspalkeissa tapahtuvaa lämmönsiirto kaksiulotteisesti. Jäähdytyspalkki, jäätelöauton sisätila ja ulkoseinä mallinnettiin kuvan 4.7.1. mukaisesti erillisinä osina, jotka kytkettiin toisiinsa lämmönsiirron reunaehtojen avulla. Faasimuutos mallinnettiin tehollisen lämpökapasiteetin avulla lisäämällä materiaalin lämpökapasiteettiin porrasmuutos faasimuutoslämpötilan molemmille puolille.

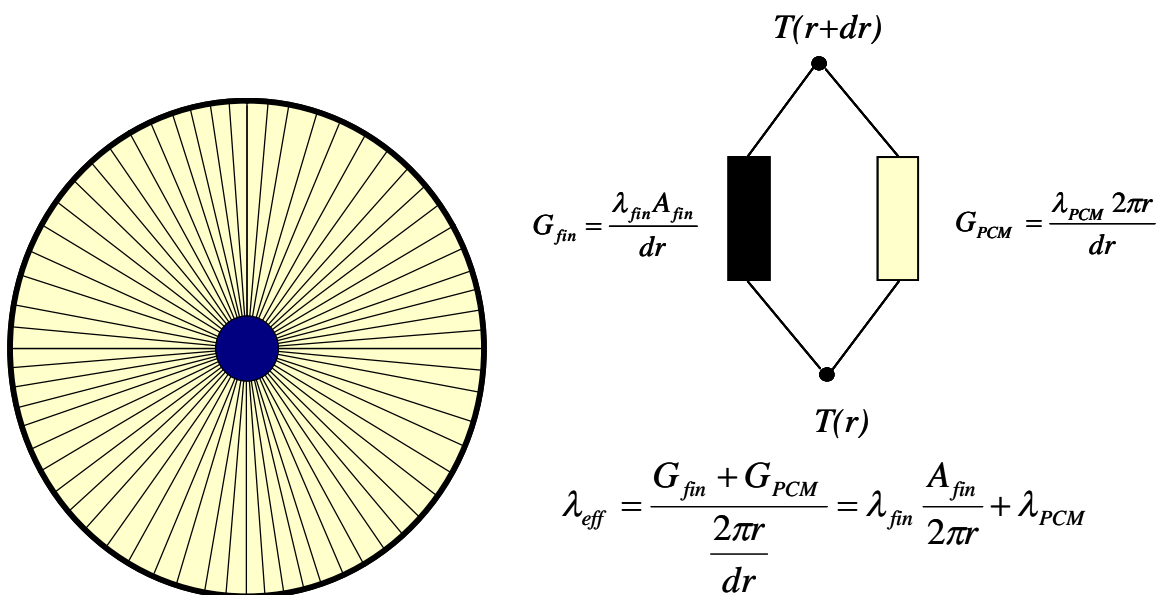


Kuva 4.7.1. Jäätelöauton ja jäähdytyspalkin laskentageometria Comsol Multiphysics-mallissa. Oikealla on jäähdytyspalkki, jonka sisällä on tässä tapauksessa harjalämmönsiirrin virtausputkineen. Keskimäinen kappale kuvaa jäätelöauton sisätilaa ja vasemmanpuoleinen ulkoseinää.

Harjalämmönsiirtimeen perustuvan lämpöakun mallinnusta varten laadittiin erillinen tietokoneohjelma, koska harjaosan mallinnukseen ei löytynyt sopivaa valmista ohjelmaa. Harjaosa on laskelmissa jaettu vesivirtauksen suunnassa kahdeksaan (alla olevassa kuvassa 4.7.2. neljään) osaan, jotta veden lämpötila voi muuttua virtaussuunnassa. Virtaussuunnassa tapahtuva lämmön johtuminen harjaosassa jätettiin huomiotta koska se on vähäistä.



Kuva 4.7.2. Harjalämmönsiirtimen jako osiin vesivirtauksen suunnassa harjalämmönsiirtimessä.



Kuva 4.7.3. Tehollisen lämmönjohtavuuden malli harjalämmönsiirtimelle radiaalisuunnassa. Lämpö johtuu rinnan PCM:n ja harjamateriaalin kautta.

Radiaalisuunnassa lämpö johtuu pääasiassa harjasten välityksellä mutta myös faasimuutosmateriaalissa. Laskentamallissa tämä otetaan huomioon käyttämällä harjamateriaalin ja PCM:n yhteistä tehollista lämmönjohtavuutta kuvan 4.7.3. mukaisesti.

Mallissa suurimman epävarmuuden aiheuttaa harjamateriaalin epätasainen jakautuminen PCM-tilaan, mikä näkyy kuvasta 4.7.2. Harjamateriaalin kierteitys jättää harjakierrosten väliin

tyhjiä välejä, joten näissä lämmön johtuminen on pelkästään faasimuutosmateriaalin varassa. Näitä tyhjiä välejä laskentamalli ei ota huomioon.

Harjalämmönsiirrinmallin ja VTT-talon PCM-laskenta perustuu entalpiamenetelmään ja pelkkään lämmön johtumiseen materiaalissa, joten sulan faasimuutosmateriaalin liikettä ei oteta huomioon. Sen merkitys on kuitenkin pieni tämän projektin sovelluksissa.

4.8 Jakeluauton laboratorio- ja kenttäkokeet

Ennen lämpöakun ja pakokaasulämmönvaihtimen asennusta jakeluautosta (VW Caddy) mitattiin dataloggerilla useita eri lämpötiloja normaalista ajosta sen toiminnan, toimintatilan ja ympäristön selvittämiseksi. Loggeri keräsi termoelementtiantureilla varustetusta autosta seuraavat lämpötilat: ulkoilman lämpötila, moottorin jäähdytysneste, hytin sisälämpötila, pakokaasu pakoputkessa (alkupäässä putkistoa) ja Ebersprecher-lisälämmittimen pakokaasun lämpötila, jotta tiedetään milloin lisälämmitin lämmittää. Lämpöakun ja pakokaasulämmönvaihtimen asennuksen jälkeen mitattiin edellisten lämpötilojen lisäksi lämpöakun sisäinen lämpötila ja pakokaasun lämpötila pakoputkessa lämmönvaihtimen jälkeen (aikaisempi anturi oli ennen lämmönvaihdinta).

Lämpötilamittaukset tehtiin Oulussa Itella Oyj:n normaalissa postinjakeluajossa. Dataloggeri pystyi tallentamaan dataa 2-3 viikkoa lämpötila-antureiden määrästä riippuen 1 min aikaresoluutiolla. Vertaamalla dataa ennen ja jälkeen lämpöakun ja pakokaasulämmönvaihtimen asennuksen, pystyttiin arvioimaan konstruktion onnistuneisuus.

Vertailumittaukset tehtiin myös VTT:n laboratoriossa ennen ja jälkeen lämpöakun (kuva 4.8.1) ja pakokaasulämmönvaihtimen (kuva 4.4.3) asennuksen samaiseen VW Caddyyn (kuva 4.8.2). Autolla ajettiin alustadynamometrillä erityistä 30 min kestoista sykliä, jonka aikana mitattiin edellä mainittuja lämpötiloja 1 sekunnin välein. Kukin testi aloitettiin kylmällä (ympäristön lämpöisellä) moottorilla. Jokaisessa testissä mitattiin myös auton pakokaasupäästöt lämpöakun ja pakokaasulämmönvaihtimen vaikutuksen selvittämiseksi kylmäkäynnistyksen päästöihin. Testit tehtiin kolmessa ympäristön lämpötilassa, -10, +5 ja +23 °C:ssa. -10 °C oli kylmin testilämpötila, koska dynamometritilan jäähdyttäminen sitä kylmemmäksi kestää kauan. +23 °C (huoneen lämpötila) oli lämpimin testilämpötila, jotta nähtiin aiheuttaako pakokaasun lämmön talteenotto moottorin ylikuumentumisen normaaleissa ajo-olosuhteissa. Kussakin lämpötilassa tehtiin testi kolmeen kertaan, ennen lämpöakun ja pakokaasulämmönvaihtimen asennusta ja niiden asennuksen jälkeen, niin että lämpöakku oli varaukseton (ympäristön lämpöinen) ja varattu (latenttilämpö vapautui ympäristön lämpöisen jäähdytysnesteen lähtiessä kiertämään). Lisäksi tehtiin testi -10 °C:ssa, kun lisälämmitin oli kytketty pois toiminnasta (Ebersprecher toimii automaattisesti aina moottorin käydessä, kun ulkolämpötila on +5 °C tai alle ja kun moottorin lämpötila on alle + 70 °C). Yhteensä tehtiin siis 11 alustadynamometritestiä.



Kuva 4.8.1. Lämpöakku asennettuna VW Caddyn moottoritilaan.



Kuva 4.8.2. Itella Oyj:n VW Caddy VTT:n alustadynamometrillä.

5 Tulokset

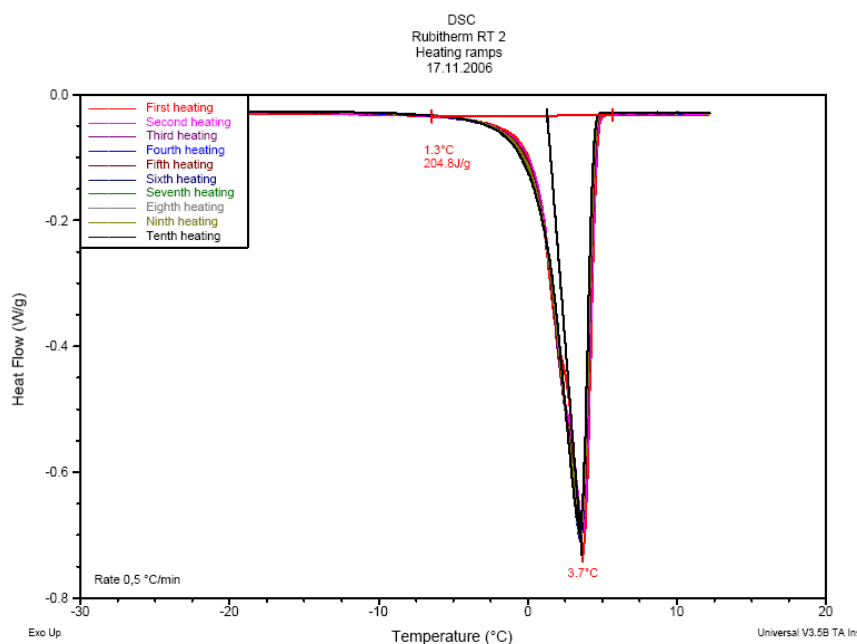
5.1 Kaupallisten faasimuutosmateriaalien ominaisuuksien määrittäminen

5.1.1 Elintarvikkeiden lämpötilasäädellyt kuljetukset

Elintarvikkeiden viileäkuljetuksilla ja SPR Veripalvelun punasoluvalmisteiden kuljetuksilla on lähes samat lämpötilavaatimukset. Taulukossa 5.1.1. on listattu viileäkuljetuksiin sopivat kaupalliset faasimuutosmateriaalit. Kumpaakin sovelluskohteeseen valittiin Rubithermin RT2 parafiini, jonka faasimuutosalue on suhteellisen terävä, latenttilämpö on hieman yli 200 J/g ja parafiini on hyvin stabiili. RT 2 parafiinin DSC määrittäminen on kuvassa 5.1.1.

Taulukko 5.1.1. Viileäkuljetuksiin soveltuvat kaupalliset faasimuutosmateriaalit.

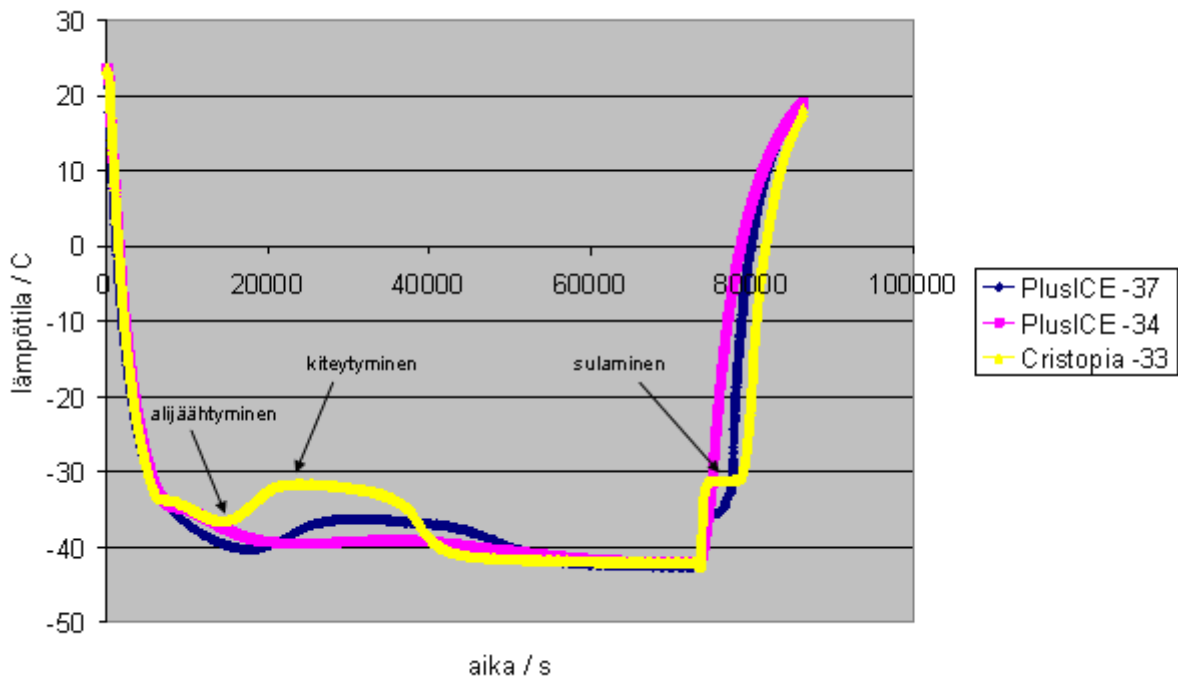
		$T_{\text{sulaa}}, ^\circ\text{C}$	Latentti lämpö, ilmoitettu kJ/kg	Latentti lämpö, määritetty kJ/kg
Rubitherm RT2 (Rubitherm.com)	parafiini	4	214	204
Latest 4, PCM Energy Pvt Ltd	suola	4		
PlusIce A4, EPS Ltd (epsLtd.co.uk)	orgaaninen	4	227	
va-Q-tec +04G (va-q-tec.com)	parafiini	4	180	158
PlusIce A3, EPS Ltd (epsLtd.co.uk)	orgaaninen	3	225	



Kuva 5.1.1. Rubithermin RT2 parafiinin DSC – määrittäminen, sulaminen 10 sykliä.

Pakastekuljetuksiin on tarjolla runsaasti kaupallisia faasinmuutosmateriaaleja, lähinnä suolavesiä, taulukko 5.1.2. VTT:llä tehtyjen materiaalitestien ja mallinnuslaskelmien perusteella päädyttiin pakastekuljetusprototyypissä käyttämään Cristopian SN-33 suolaa. VTT:n alustavissa testeissä testattiin Cristopian SN21 ja SN26 sekä EPS Ltd:n PlusIce E-26, jotka sulavat -20 ja -30 asteen välillä. DSC-määritysten perusteella valitut materiaalit toimivat halutulla tavalla. Kaikilla kolmella on kuitenkin voimakas taipumus alijäähtymiseen, kuten suoloilla yleensäkin. DSC mittauksessa suolat alijäähtyivät noin 20 astetta eli kiteytyivät alle -40 °C:ssa.

Mallinnuslaskelmien perusteella lämmönsiirtokertoimen kylmäakun pinnasta ilmaan pitäisi olla sitä suurempi mitä korkeampi faasinmuutoslämpötila on, jotta kuormatila pysyisi vaaditussa lämpötilassa. Päädyttiin alhaisempaan faasinmuutoslämpötilaan, jotta pakastekuljetuksissa ei tarvittaisi kohtuuttoman suurta pakotettua konvektiota. VTT:n testeihin otettiin alle -30 °C:ssa toimivia faasinmuutosmateriaaleja: Cristopian SN-33 ja EPS Ltd:n PlusIce-34 ja PlusIce-37. DSC mittauksessa Cristopian SN-33 toimi odotetusti, PlusIce-34 ja PlusIce-37 käyttäytyivät hyvin epästabiilisti. Pakastuskokeissa faasinmuutosliuos suljettiin muovipurkkiin, jossa oleva lämpötila-anturi mittasi PCM:n lämpötilaa. Lämpötilakäyrät on esitetty kuvassa 5.1.2. Alustavissa pakastinkokeissa Cristopian SN-33 alijäähtyi noin 6 astetta.



Kuva 5.1.2. Kiteytys (-42 °C) ja sulatus ($+23$ °C) pakastukseen soveltuville faasinmuutosmateriaaleille Cristopia SN-33, PlusIce -34 ja PlusIce -35.

Taulukko 5.1.2. Pakastuskuljetuksiin soveltuvia kaupallisia PCM materiaaleja. Suolan komponentit ovat joko valmistajan ilmoittamia tai röntgen-diffraktio-analyysillä VTT:llä määritettyjä. Sulamislämpötila ja latenttilämpö on valmistajan ilmoittamia. Osalle materiaaleja on latenttilämpö määritetty myös VTT:llä.

	Suolan komponentit (Röntgen-diffraktio-analyysi XRD määritetty VTT:llä)	Sulamislämpötila $T_{\text{sulaa}}, ^\circ\text{C}$	Latentti lämpö, ilmoitettu kJ/kg	Latentti lämpö, määritetty kJ/kg (DSC)
PlusIce E-21, EPS Ltd (epsLtd.co.uk)	suola	-20,6	263	
STL-21, Mitsubishi Chemical	suolaliuos	-21	240	
SN21, Cristopia (cristopia.com)	NaCl (+ KCl?) (XRD VTT)	-21		237
PC-21, PCP (pcpaustralia.com)	NaCl / CaCl ₂ hydrattu	-21	222	
PlusIce E-22, EPS Ltd (epsLtd.co.uk)	suola	-22	234	
Latest-23, PCM Energy Pvt Ltd	suola	-23		
SN26, Cristopia (cristopia.com)	NaCl (+NaNO ₃ ?) (XRD VTT)	-26,2		215
PlusIce E-26, EPS Ltd (epsLtd.co.uk)	NaCl (+NaNO ₃ ?) (XRD VTT)	-26	260	205
PlusIce E-27, EPS Ltd (epsLtd.co.uk)	suola	-27	218	
PlusIce E-29, EPS Ltd (epsLtd.co.uk)	suola	-29	222	
SN29, Cristopia (cristopia.com)	suolaliuos	-28,9		
PlusIce E-32, EPS Ltd (epsLtd.co.uk)	suola	-32	243	
PlusIce E-34, EPS Ltd (epsLtd.co.uk)	MgCl ₂ -6H ₂ O (XRD VTT)	-33,6	240	epämääräinen
SN33, Cristopia (cristopia.com)	NaNO ₃ / NaCl (XRD VTT)	-33		216
PC-34, PCP (pcpaustralia.com)	hydrattuja CaCl ₂ , MgCl ₂ , Ca(NO ₃) ₂ Mg(NO ₃) ₂	-34	150	
PlusIce E-37, EPS Ltd (epsLtd.co.uk)	mahd. NaNO ₃ (XRD VTT)	-36,5	213	epämääräinen
PlusIce E-50, EPS Ltd (epsLtd.co.uk)	suola	-49,8	218	

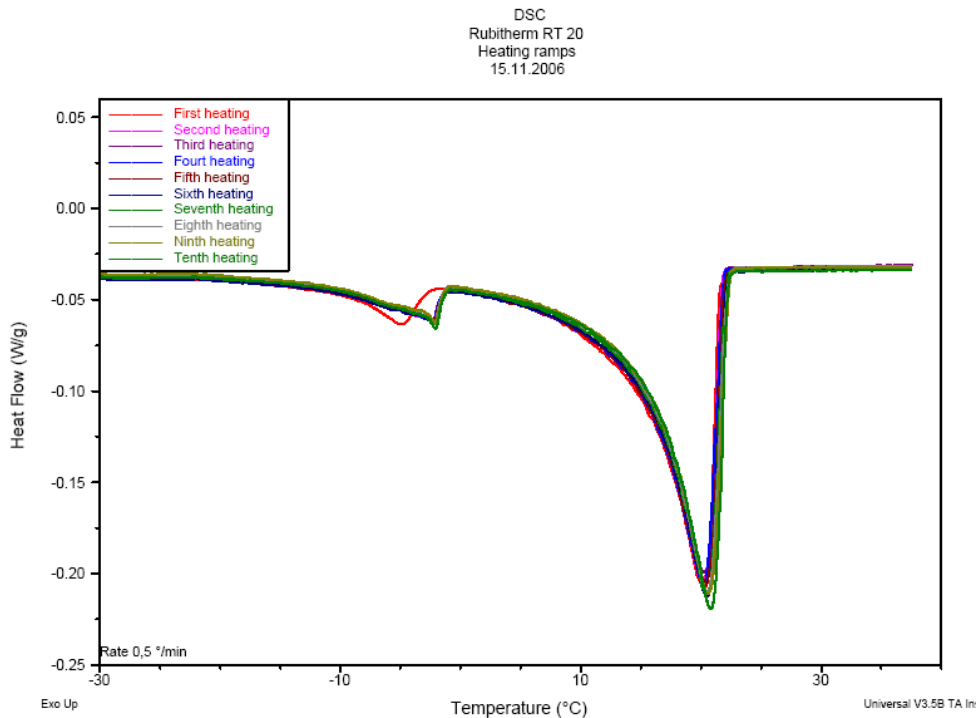
5.1.2 Verituotteiden kuljetukset

Verituotteiden viileä- ja pakastekuljetuksiin valittiin samat materiaalit kuin elintarvikekuljetuksiin. Kokoverien ja trombosyyttivalmisteiden kuljetukseen (lämpötila +20 - +24 °C) soveltuvat kaupalliset faasimuutosmateriaalit on luetteloitu taulukossa 5.1.3.

VTT:llä määritettiin Rubithermin RT20 ja SP22A4, EPS Ltd:n PlusICE A22 ja E21, Climatorin Climsel C22, Drökenin Delta-Cool 22 ja 23 sekä va-Q-tec +22G ominaisuudet DSC:llä. Määritysten perusteella vain RT20 ja va-Q-tec +22G olivat soveltuvia +20 - +24 °C kuljetusten termostointiin, vaikkakin niiden sulamiskiikot olivat hyvin leveät, kuva 5.1.3. va-Q-tec +22G käyttäytyi käytännössä identtisesti RT20 kanssa, ja onkin todennäköistä, että kyseessä on sama materiaali. Muut testatut materiaalit käyttäytyivät epästabiilisti.

Taulukko 5.1.3. Kaupallisia faasinmuutosmateriaaleja verituotteiden kuljetukseen.

		$T_{\text{sulaa}}, ^\circ\text{C}$	Latentti lämpö, ilmoitettu kJ/kg	Latentti lämpö, määritetty kJ/kg (DSC)
PC24, TEAP	CaCl ₂ / MgCl ₂ hydrattu	24	158	
Latest 24, PCM Energy Pvt Ltd	suola	24		
Climsel C24, Climator (climator.com)	suolahydraatti	24	216	
SP22 A4	suolahydraatti + orgaaninen	24	165	76
PlusIce E23, EPS Ltd (epsLtd.co.uk)	suola	23	155	
PlusIce A23, EPS Ltd (epsLtd.co.uk)	orgaaninen	23	170	
DeltaCool 23, Dröken GmbH	CaCl ₂ / MgCl ₂ - 6H ₂ O	19,4 – 21,7 (määr. VTT)		180
DeltaCool 22, Dröken GmbH	CaCl ₂ / MgCl ₂ - 6H ₂ O	18,5 – 21 (määr. VTT)		180
Climsel C22, Climator	suola	21,2 (määr. VTT)		31
PlusIce A22, EPS Ltd (epsLtd.co.uk)	orgaaninen	22	220	yht.180 kolme sulamiskiikkiä
va-Q-tec +22G (va-q-tec.com)	parafiini	22		142
Rubitherm RT20 (Rubitherm.com)	parafiini	22	172	143
PlusIce E21, EPS Ltd (epsLtd.co.uk)	suola	21	150	noin 70 hyvin epästabiili



Kuva 5.1.3. Rubithermin RT20 parafiinin sulamspiikki DSC:llä määritettynä (10 sykliä). Sulaminen alkaa jo hyvin alhaisessa lämpötilassa.

5.1.3 Jakeluauton moottorilämmitys

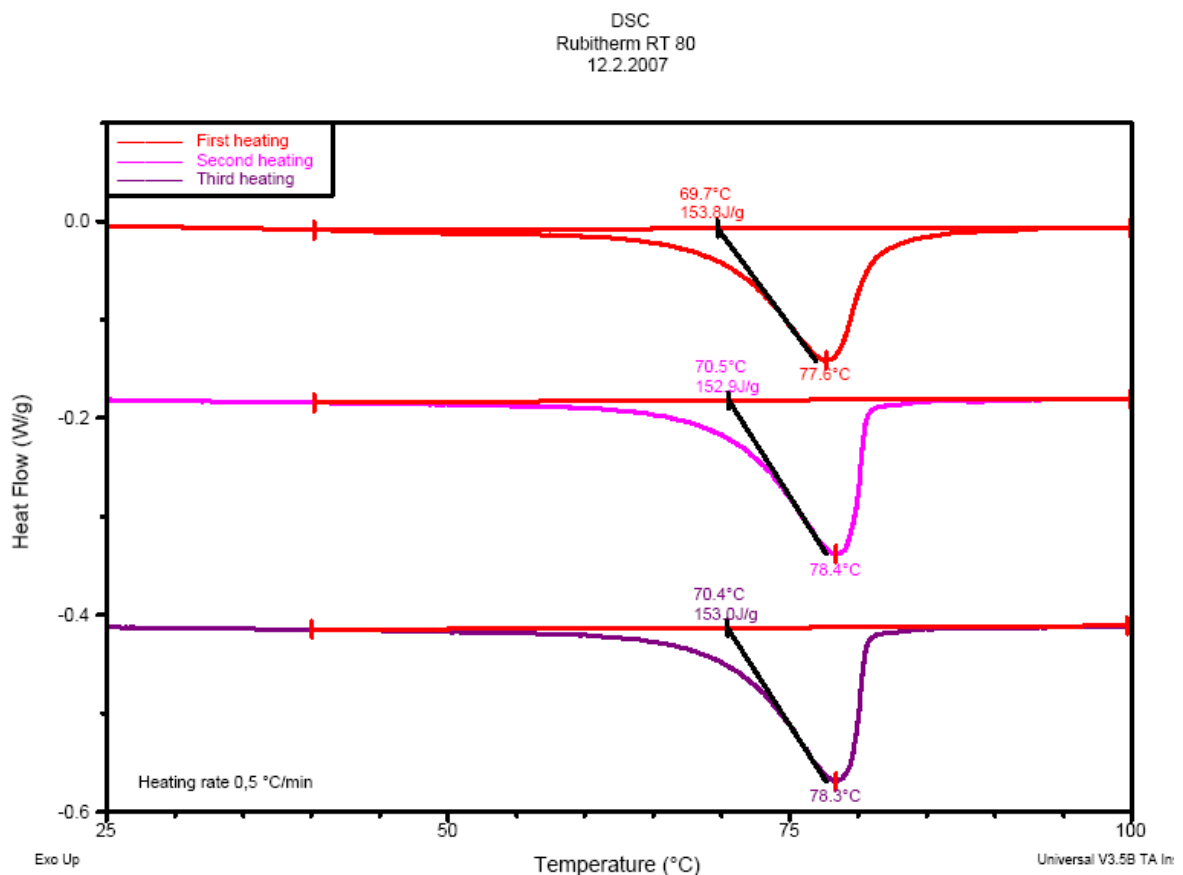
Auton lämpöakussa käytettävän materiaalin faasimuutoslämpötilan tulisi olla noin 80 °C ja latenttilämmön vähintään 200 J/g. Taulukossa 5.1.4. on listattu sopivan lämpötila-alueen kaupalliset faasinmuutosmateriaalit.

Mitsubishi Chemicalin tuotteet ovat edelleen kehitysasteella, eikä niitä ole saatavilla. BMW:n lämpöakuissa käytettiin Merckin kehittämää PCM72 suolaliuosta ($\text{LiNO}_3/\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), mutta materiaalia ei tällä hetkellä valmisteta, kuten ei akkujakaan.

VTT:n ensimmäisen sukupolven lämpöakkuun valittiin faasinmuutosmateriaaliksi Rubithermin RT80, joka on hyvin stabiili, sulamispiste on toivotulla alueella ja alijäähtyminen on hyvin vähäistä. Rubithermin RT80 haittana on sen alhainen latenttilämpö ja tiheys, joka sulana on $0,77 \text{ g/cm}^3$ ja kiinteänä $0,92 \text{ g/cm}^3$. RT80 parafiinin DSC:llä määritetty sulaminen (3 sykliä) on esitetty kuvassa 5.1.4.

Taulukko 5.1.4. Kaupallisia faasinmuutosmateriaaleja lämpöakku-sovellukseen.

			$T_{\text{sulaa}}, ^\circ\text{C}$	Latentti lämpö, ilmoitettu kJ/kg	Latentti lämpö, määritetty kJ/kg
PCM 86, Mitsubishi Chemical	Erythritol/Trimethyrolethane		86	246	ei saatavilla
PlusIce E83, EPS Ltd	suola		83	152	
PCM 80, Mitsubishi Chemical	Erythritol/Trimethyrolethane/Trimethylolpropane		80	231	ei saatavilla
Rubitherm RT80	Parafiini		79	175	153
78, PCM Energy Pvt Ltd	suola		78		
PCM72, Merck/BMW	$\text{LiNO}_3/\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		72	170	ei saatavilla
Climsel C70, Climator (climator.com)	Natriumpyrofosfaatti, hydrattu		70	194	vaihtelee, alijäähtyy

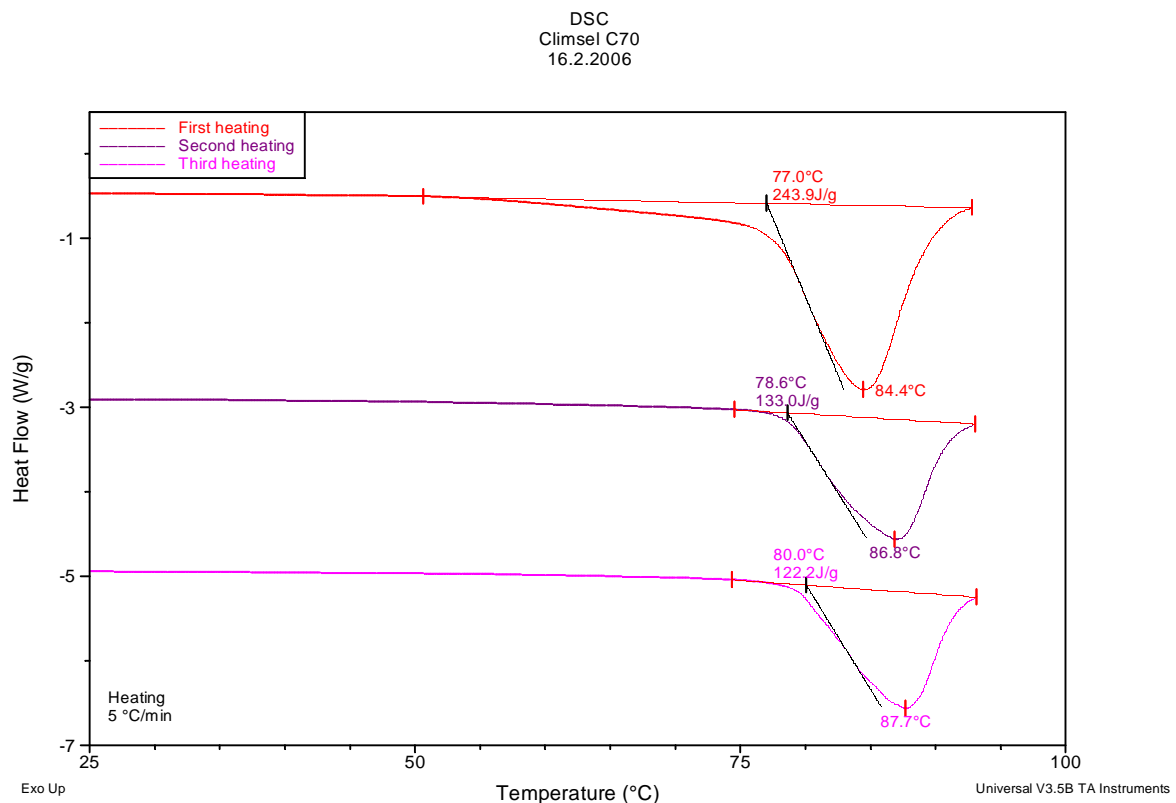


Kuva 5.1.4. Rubithermin parafiini RT80 sulaa melko laajalla lämpötila alueella, sen latenttilämmöksi määritettiin noin 153 J/g. RT80 on stabiili ja kestää hyvin syklausta.

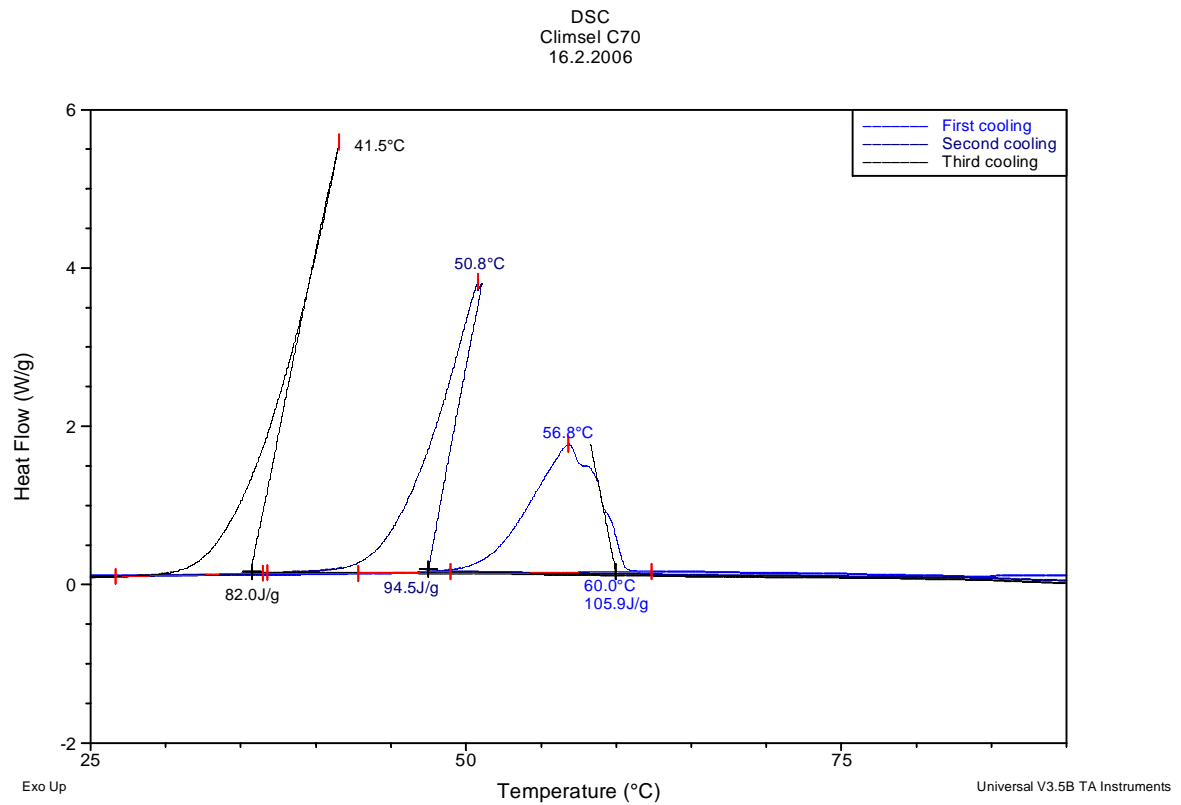
VTT:n toisen sukupolven lämpöakkuun valittiin faasinmuutosmateriaaliksi Climatorin Climsel C70, koska sen tiheys $1,6 \text{ g/cm}^3$ on huomattavasti suurempi kuin parafiinien. Valmistajan ilmoituksen mukaan Climsel C70 sisältää pääasiassa kolmenarvoista natriumfosfaattia (CAS 7604-54-9). Materiaalin faasinmuutoslämpötilaksi ilmoitetaan $70 \text{ }^\circ\text{C}$ ja latentiksi lämmöksi 194 J/g . DSC määrittelyssä Climsel on käyttäytynyt epästabiilisti ja alijäähtyminen on ollut $10 - 30 \text{ }^\circ\text{C}$, mikä on tyypillistä suoloille. Climsel C70 kolme sulatusta DSC:ssä on esitetty kuvassa 5.1.5 ja kolme kiteytymistä kuvassa 5.1.6. DSC-mittaus kuitenkin korostaa alijäähtymistä hyvin pienen näytämäärän vuoksi.

Suurempaa näyte-erää Climsel C70 suolaa verrattiin Rubithermin RT80 parafiiniin testissä, jossa epoksilakkapinnoitetut alumiinitussiputket (Edding 500) täytettiin toinen C70 suolalla ja toinen RT80 parafiinilla. Parafiinia putkeen mahtui 17 g ja suolaa 32 g . Putkia syklattiin huoneenlämmön ja $+95 \text{ }^\circ\text{C}$ välillä. Testin perusteella Climsel C70 oli tilavuutta kohden tehokkaampi lämmön varastoija kuin RT80. Tässä testissä näytti siltä, että Climsel C70 käyttäytyy suurempana määränä melko stabiilisti ja alijäähtyy vain muutaman asteen. Kuvassa 5.1.7 on esitetty lämpötilamittaukset kummankin putken sisältä, kun putkien ulkopuolinen lämpötila on ensin ollut $+95 \text{ }^\circ\text{C}$ ja materiaalien sulettua, putket on siirretty huoneen lämpötilaan.

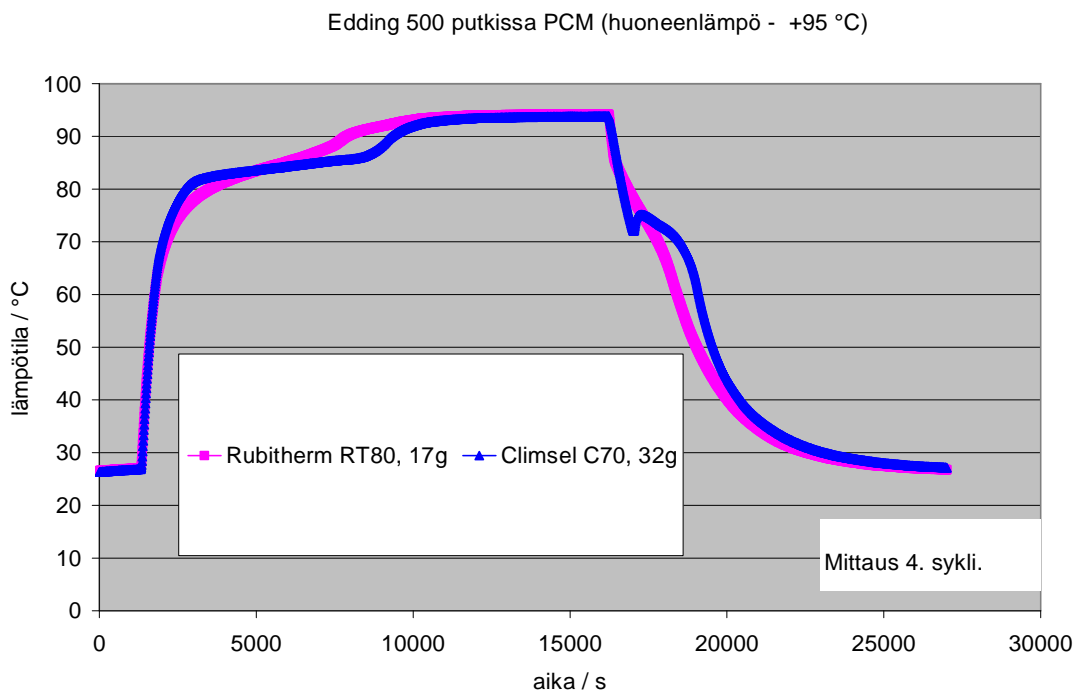
Koska ClimSel C70 on syövyttävä, tehtiin alumiinitussiputkelle ja merialumiinilevyille korroosiotestit sen vesiliuoksissa. Testien perusteella Climsel C70 syövyttää alumiinia (Peurla, 2009), joten se päätettiin pakata ruostumattomaan teräkseen, mikä on materiaalin valmistajankin suositus.



Kuva 5.1.5. Climatorin Climsel C70 sulaminen DSC määrittelyssä (3 sulatusta).



Kuva 5.1.6. Climatorin Climsel C70 kiteytymisen DSC määrittämissä (3 kiteytystä).



Kuva 5.1.7. Rubitherm RT80 ja Climsel C70 on ensin sulatettu +95 °C:ssa ja tämän jälkeen kiteytetty huoneen lämmössä. PCM:t on pakattu Edding 500 tussiputkiin.

5.2 Uusien PCM materiaalien kehitys

5.2.1 Elintarvikkeiden lämpötilasäädellyt kuljetukset

Pakastuskuljetuksiin soveltuviksi faasinmuutosmateriaaleiksi on tarjolla kaupallisia suolaliuoksia. Koska natriumkloridi on erittäin edullista ja helposti saatavaa, tehtiin kuitenkin omiakin natriumkloridi-vesiliuoksia.

Natriumkloridi - vesiliuoksen eutektinen piste saavutetaan noin 23,3 p-%:n natriumkloridiliuoksella. Tällä seossuhteella liuoksen sulamispiste on noin -21 °C. Seos alijäähtyy DSC:ssä kiteytyessään noin 20 astetta. Sopivaksi kiteytymisen apuaineeksi kokeissa havaittiin pentaerythritoli, jolla saatiin alijäähtymistä hillittyä. Yhden painoprosentin pentaerytritolilisäyksellä alijäähtyminen DSC:ssä oli noin 10 astetta ja kylmälaukkukokeessa muutaman asteen.

5.2.2 Verituotteiden kuljetukset

Kaupallisista faasimuutosmateriaaleista ei löytynyt täysin sopivaa materiaalia kokoverien ja trombosyyttivalmisteiden kuljetusten termointiin. RT20 parafiinin sulamisalue on liian laaja käyttötarkoitukseen.

Rasvahappojen euteksisista seoksista (Kauranen, 1991 ja Shilei, 2006) pyrittiin löytämään uusi ratkaisu. Näillä seoksilla saadaan kapeammalla lämpötila-alueella sulavia faasinmuutosmateriaaleja kuin RT20. Ideaaliliuos-mallin avulla laadittiin faasidiagrammeja sopivan rasvahapposeoksen löytämiseksi verituotteiden kuljetukseen (Peurla, 2009).

Teoreettiset ja mitatut sulamispisteet olivat hyvin samansuuntaiset ja kunkin eutektisen seoksen sulamis- ja kiteytymispiikit olivat DSC-käyrässä terävät eli seokset sulavat pienellä lämpötilavälillä. Näin ollen voidaan todeta ideaaliliuosmallin toimivan melko hyvin rasvahappojen seoksille.

Taulukkoon 5.2.1. on koottu binäärisille rasvahapposeoksille DSC:llä mitatut sulamis- ja kiteytymislämpötilat, sekä sulamislämmöt. Binääristen seosten seossuhteet määritettiin tekemällä lähtöaineista ensin DSC määritykset. Kulloinkin käytettyjen lähtöaineiden ominaisuudet sijoitettiin ideaaliliuos mallin faasidiagrammiin, josta saatiin oikeat seossuhteet eutektiselle seokselle. Erot samanimisten lähtöaineiden seossuhteissa johtuvat eri valmistuseristä ja eri laaduista, jolloin puhtaan aineen sulamispiste on ollut hieman erilainen, mikä johtuu mm. erilaisista epäpuhtauksien määristä.

Kiteytymislämpötilat ovat joitakin asteita sulamislämpötiloja matalammat, mikä johtuu seosten alijäähtymisestä. Todellisuudessa rasvahappojen alijäähtyminen on kuitenkin melko vähäistä, koska DSC mittauksissa ilmiö korostuu pienen näytemäärän vuoksi. Mitatut sulamislämmöt ovat sovellusta ajatellen riittävän korkeat.

Binääristen seosten sulamispisteet ovat liian korkeita, lukuun ottamatta kapriinihapon ja lauriinihapon seosta, jonka sulamispiste on liian matala. Lähimmäksi haluttua sulamispistettä (22 °C) päästään valmistamalla eutektinen seos laboratoriolaadun kapriini- ja lauriinihaposta. Ne ovat kuitenkin liian kalliita käytännön sovelluksiin. Teollisuuslaaduista parhaat ovat kapriinihaposta ja palmitiinihaposta tai kapriinihaposta ja lauriinihaposta valmistetut seokset. Myös kapriinihapon ja steariinihapon eutektisen seoksen sulamispiste on melko lähellä haluttua (Peurla, 2009).

Taulukko 5.2.1. Rasvahapposeoksien sulamislämpötila, kiteytymislämpötila ja latenttilämpö DSC:llä määritettynä.

	T _{sulaa} , °C	T _{kiteytyy} , °C	Sulamislämpö, J/g
kapriinihappo / lauriinihappo (63,6 / 36,4 p-%)	19,3	17,6	143
kapriinihappo/lauriinihappo (45 / 55 p-%)	23	20	134
kapriinihappo/myristiinihappo (73,5 / 26,5 p-%)	23,3	17	124
kapriinihappo/palmitiinihappo (83,8 / 16,2 p-%)	25	19	148
kapriinihappo/palmitiinihappo (75,2 / 24,8 p-%)	25	19	140
kapriinihappo/palmitiinihappo (84,5 / 15,5 p-%)	25,6	19,3	164
kapriinihappo/steariinihappo (89,7 / 10,3 p-%)	26,4	22,0	166
lauriinihappo/palmitiinihappo (73,5/ 26,5 p-%)	36,0	30,8	168
lauriinihappo/ steariinihappo (80,0/ 20,0 p-%)	36,3	32,6	183
palmitiinihappo/steariinihappo (57,5/ 42,5 p-%)	55,0	52,6	202

Laboratoriolaatuisten kapriini- ja lauriinihappojen seosta syklatettiin DSC:ssä 500 kertaa, jolloin sulamis- ja kiteytymislämpötilat pysyivät vakiona, mutta sulamislämpö laski noin 20 %, mikä vastaa kirjallisuudessa raportoitua stabiilisuutta (Kauranen, 1991). Teollisuuslaatuisten kapriini- ja palmitiinihappojen seos oli lähes stabiili ainakin 150 syklin ajan. Kapriini- ja palmitiinihapon seosta pussitettiin SPR:n käyttämiin PA/PE pusseihin. Kapriinihapon määrä oli 83,8 m-% ja palmitiinihapon 16,2 m-%. Tämä seossuhde vastaa kapriinihapon ja palmitiinihapon eutektista seossuhdetta, joka oli mitattu ja laskettu käytetyn valmistuserän materiaaleille. Testi on selostettu kappaleessa 5.3.3.

Koska binäärisillä seoksilla ei päästy tarpeeksi lähelle haluttua lämpötilaa, tutkittiin miten kolmannen komponentin lisääminen seoksiin vaikuttaisi. Näille rasvahappojen tertiäärisille seoksille sovellettiin myös ideaaliliuos-mallia ja laadittiin faasidiagrammit binääriseen seoksen ja kolmannen komponentin seoksille (Peurla, 2009). Faasidiagrammien mukaiset eutektiset pisteet ja sulamislämpötilat on esitetty Taulukossa 5.2.2. Kapriini- ja palmitiinihappojen seoksen sulamispistettä saatiin laskettua steariinihappolisäyksellä.

Rasvahapposeosta haluttiin vielä modifioida, jotta kiteytymislämpötilaa saataisiin nostettua ja varauskapasiteettia mahdollisesti parannettua. Kapriinihapon ja palmitiinihapon eutektisen seoksen alijäähtymistä pyrittiin estämään lisäämällä seokseen ominaisuuksiltaan rasvahappojen kaltaista ainetta. Rasvahappojen estereitä on aiemmin käytetty faasimuutosmateriaalien modifiointiin (Matsui, 2007), joten lisäaineiksi valittiin neljä eri esterä. Lisäksi seokseen lisättiin oleiinihappoa. Kapriinihapon ja palmitiinihapon eutektiseen seokseen kokeiltiin erilaisia määriä lisäaineita ja parhaaseen tulokseen kaikissa tapauksissa päästiin, kun lisäainepitoisuus oli viisi massaprosenttia. Lisäaineiden vaikutusta seoksen termisiin ominaisuuksiin tutkittiin DSC:llä (Peurla, 2009). DSC-mittausten tulokset on esitetty taulukossa 5.2.3.

Taulukko 5.2.2. Tertiäristet eutektiset rasvahapposeoksen ja niiden sulamislämpötilat (Peurla, 2009).

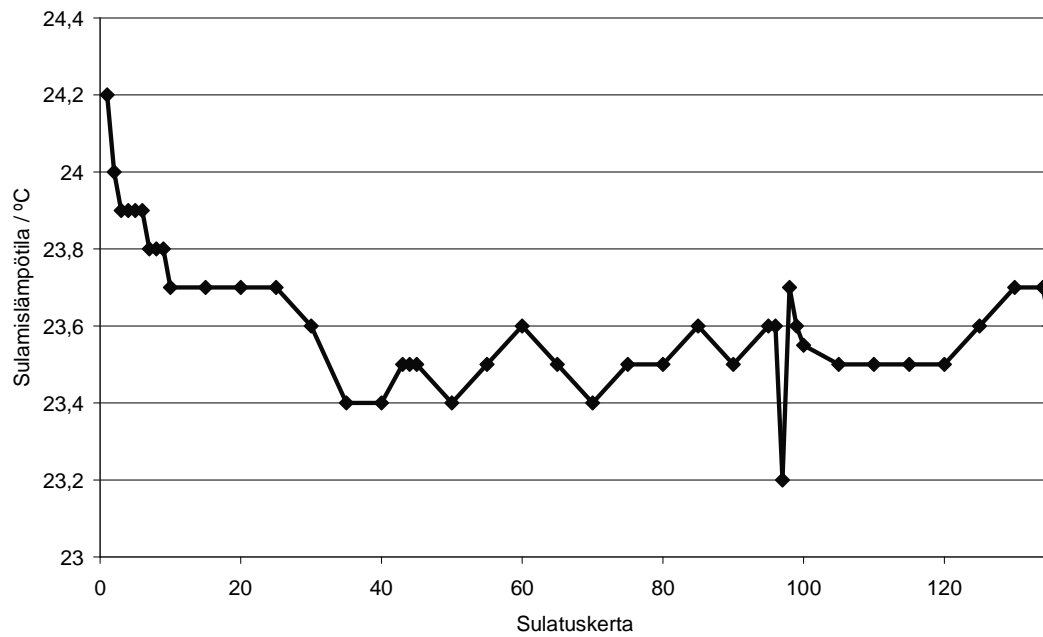
	T _{sulaa} , °C	T _{kiteytyy} , °C	Sulamislämpö, J/g
kapriinihappo/lauriinihappo/ palmitiinihappo (59,0/33,7/7,3 p-%)	17,7		
kapriinihappo/lauriinihappo/steriinihappo (60,9/34,9/4,2 p-%)	18,3		
kapriinihappo/palmitiinihappo/steariinihappo (78,7 /14,4 / 6,9 p-%)	24,4		
kapriinihappo/palmitiinihappo/steariinihappo (76,8 / 14,9 / 8,3 p-%)	21,2	16,6	147
lauriinihappo/palmitiinihappo/steariinihappo (62,5/21,6 /15,9 p-%)	35,0		

Taulukko 5.2.3. . Kapriinihapon ja palmitiinihapon eutektiseen seokseen seostettujen esterien ja oleiinihapon vaikutus sulamis- ja kiteytymispisteeseen ja sulamislämpöön DSC:llä määritettynä. Kaikissa tapauksissa kapriinihapon määrä oli 80,3 m-%, palmitiinihapon määrä oli 14,7 m-% ja lisäaineen määrä 5 m-% (Peurla, 2009).

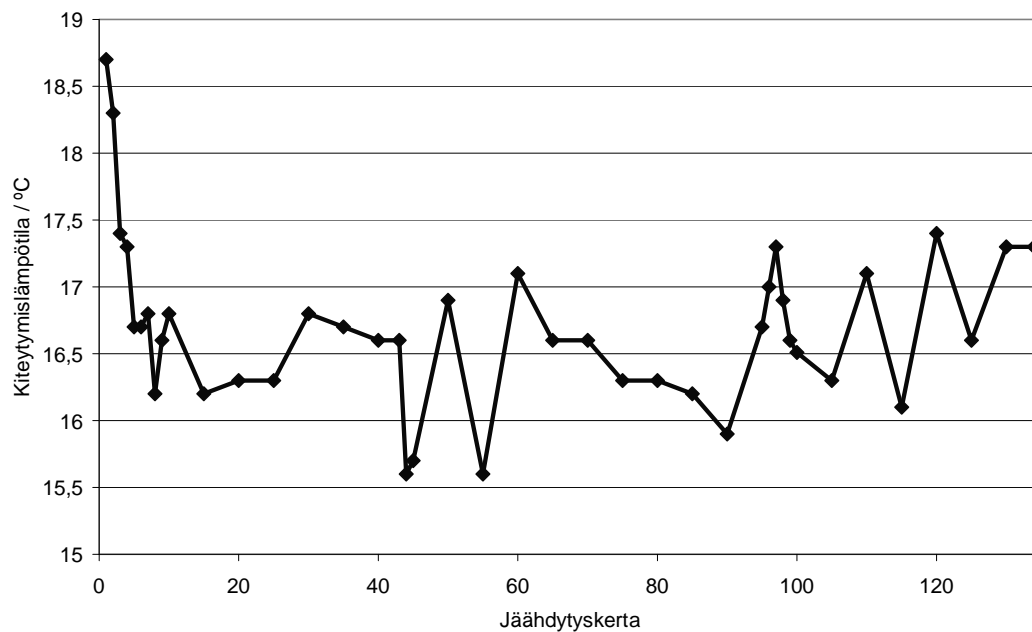
Lisäaine (5 m-%)	T _{sulaa} , °C	T _{kiteytyy} , °C	Sulamislämpö, J/g
Esteri 1	23,3	17,2	151
Esteri 2	21,1	15,5	144
Esteri 3	24,7	19,6	151
Esteri 4	24,5	18,1	145
Oleiinihappo	23,7	20,6	143

Oleiinihapolla lisäaineistettu rasvahapposeos sopisi sulamis- ja kiteytymislämpötilojen puolesta tarkoitukseen, mutta sekä sulamis-, että kiteytymiskäyrissä esiintyy useampi piikki, joten sulaminen ja kiteytyminen tapahtuvat kokonaisuudessaan liian laajalla lämpötilavälillä. Esteriä 1 sisältäneen seoksen sulamispiste on sopiva, mutta kiteytymislämpötila on liian alhainen. Myös esteriiä 2 sisältäneellä seoksella on sopiva sulamispiste, mutta kiteytymislämpötila jää liian matalaksi. Esteriä 3 sisältäneellä seoksella ja esteriiä 4 sisältäneellä seoksella sulamispiste on liian korkea, mutta kiteytymislämpötila on lähellä haluttua. Koska alijäähtyminen korostuu DSCmittauksissa, päätettiin yhteen valmiiseen kapriini-palmitiinihappo-pussiin lisätä viisi massaprosenttia esteriiä 1 ja yhteen viisi massaprosenttia esteriiä 3, ja suorittaa näille pusseille pakastin- ja lämpökaappimittaukset (Peurla, 2009). Testi on selostettu kappaleessa 5.3.3.

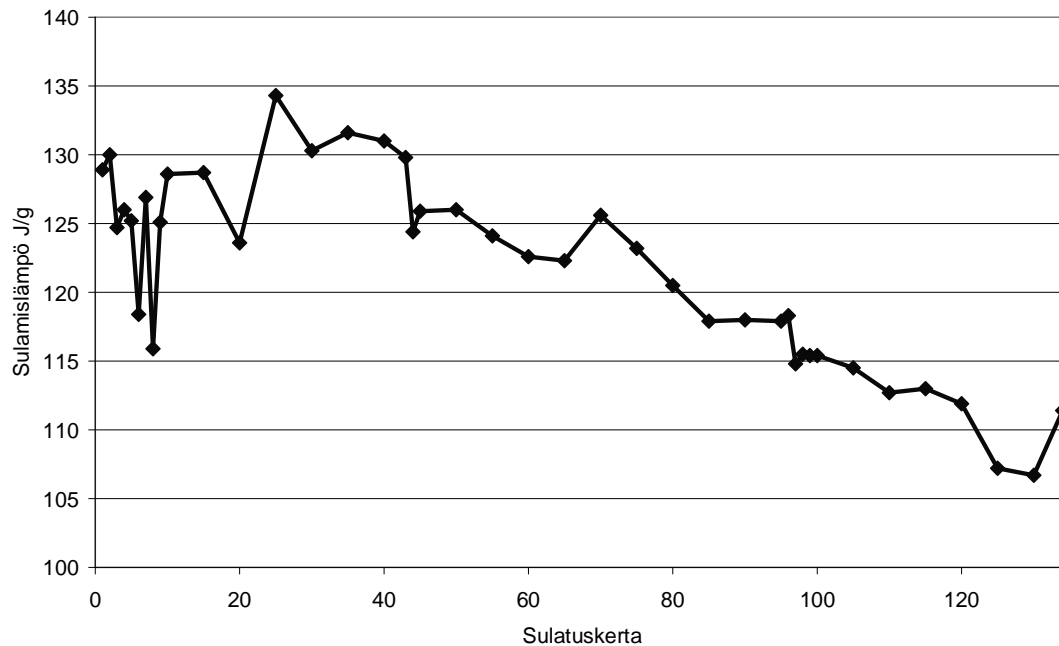
DSC testillä määritettiin lisäaineistetun rasvahapposeoksen vanhenemista. Seosta, jossa oli 80,3 m-% kapriinihappoa, 14,7 m-% palmitiinihappoa ja 5 m-% esteriiä 1 syklattiin DSC:llä 135 kertaa. Kuvassa 5.2.1 on esitetty sulamislämpötila sulatuskerran funktiona, kuvassa 5.2.2. kiteytymislämpötila jäähdytyskertojen funktiona ja kuvassa 5.2.3. sulamislämpö sulatuskertojen funktiona. Testin perusteella vaikuttaa siltä, että suurin muutos sulamis- ja kiteytymislämpötiloissa tapahtuu ensimmäisten syklien aikana, tämän jälkeen lämpötilat tasaantuvat. Sulamislämpö laskee jonkin verran sulatuskertojen lisääntyessä (Peurla, 2009). Testi toistettiin 58 syklillä. Toisen testin johtopäätökset olivat samansuuntaiset.



Kuva 5.2.1. Esteriä 1 sisältävän kapriini- ja palmitiini- rasvahapposeoksen sulamislämpötila sulatuskertojen funktiona (Peurla, 2009).



Kuva 5.2.2. Esteriä 1 sisältävän kapriini- ja palmitiini- rasvahapposeoksen kiteytymislämpötila jäähdytyskertojen funktiona (Peurla, 2009).



Kuva 5.2.3. Esteriä 1 sisältävän kapriini- ja palmitiinirasvahapposeoksen sulamislämpö sulatuskertojen funktiona (Peurla, 2009).

Sulamislämpö- ja kiteytymiskertojen toistamisessa DSC-käyriin syntyvät muutokset johtuvat joko epäpuhtauksista aineissa tai kemiallisen rakenteen hajoamisesta. Kirjallisuudessa raportoitujen mittaustulosten perusteella, rasvahapoilla muutokset johtuvat lähinnä aineissa olevista epäpuhtauksista (Sari, 2008). Seoksen ominaisuuksien säilymistä voisi kuitenkin yrittää varmistaa seostamalla materiaaliin antioksidanttia, joka parantaisi rasvahappojen termistä stabiiliutta vähentämällä materiaalin hapettumista ja silloin syntyvien epäpuhtauksien määrää (Peurla, 2009).

5.2.3 Jakeluauton moottorilämmitys

Auton lämpökassa käytettävän PCM materiaalin faasimuutoslämpötilan tulisi olla noin 80 °C ja latenttilämmön vähintään 200 J/g. Taulukkoon 5.2.4. on koottu sellaisia yhdisteitä ja niiden seoksia, jotka suurin piirtein vastaavat vaatimuksia. Kidevedellinen bariumhydroksidi, asetamidi sekä litiumperkloraatin ja litiumnitraatin seos sopisivat sekä sulamislämpötilansa että latenttilämpönsä puolesta lämpökassan faasimuutosmateriaaliksi. Bariumhydroksidi on kuitenkin erittäin syövyttävä, minkä takia sen käyttö on haastavaa. Asetamidi on karsinogeeni. Litiumperkloraatin käyttö autosovelluksessa ei tulle kysymykseen sen räjähdysherkkyyden takia.

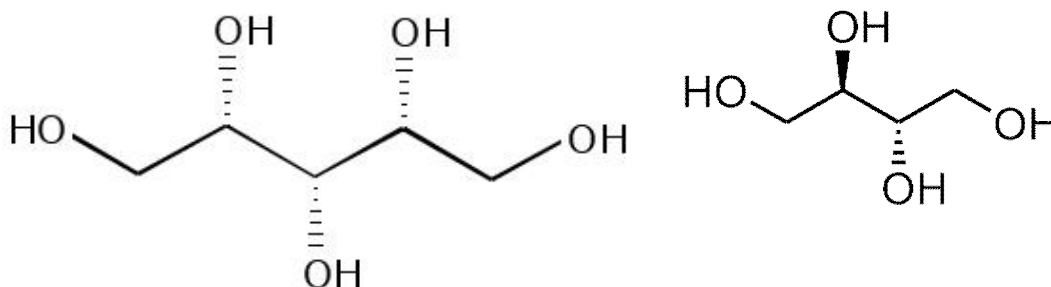
Taulukko 5.2.4. Lämpöakkuun soveltuvia seoksia.

	$T_{\text{sulaa}}, ^\circ\text{C}$	Latenttilämpö, J/g
Sodium pyrophosphate decahydrate, $\text{Na}_4\text{O}_7\text{P}_2 10\text{H}_2\text{O}$	70	184
14 % LiNO_3 + 86 % $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 6\text{H}_2\text{O}$	72	>180
66,6 % urea + 33,4 % NH_4Br	76	161
$\text{Ba}(\text{OH})_2 8\text{H}_2\text{O}$	78	n. 265
93 % $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 6\text{H}_2\text{O}$ + 7 % $\text{MgCl}_2 6\text{H}_2\text{O}$	78	n. 150
Pentaglyserin	79	142
Asetamidi	80	208
70 % $\text{LiClO}_4 3\text{H}_2\text{O}$ + 30% LiNO_3	80,6	296
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 6\text{H}_2\text{O}$	89	163
Xylitol	93	252
$\text{LiClO}_4 3\text{H}_2\text{O}$	94	306
D-Sorbitoli	97	175
Erythritol	118	339

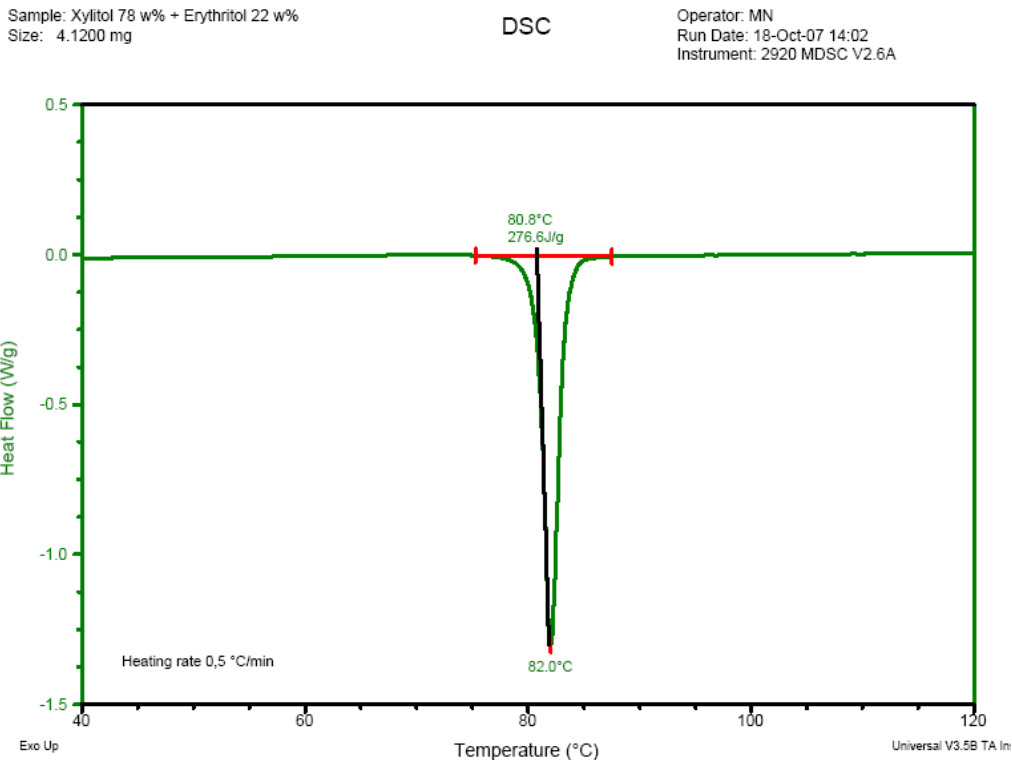
Ksylitolilla on suhteellisen suuri latenttilämpö noin 250 J/g, sen sulamispiste on 93 °C. Ksylitoli on halpa ja vaaraton luonnontuote. Tutkimuksessa on ksylitolin sulamislämpötilaa laskettu sopivaksi ja sen kiteytymisongelmaa on pyritty ratkaisemaan. Ksylitolin ongelmana on sen voimakas taipumus alijäähtyä, jolloin se muuttuu hyvin korkean viskositeetin omaavaksi nesteeksi. Normaalisti ksylitoli kiteytyy hyvin hitaasti.

Erythritolin sulamislämpö on suuri 339 J/g, mutta sulamispiste yli 100 °C (Sharma, Solar Energy, 2005). Mitshubishi Chemical on yrittänyt modifioida erithrytolia lämpöakkuosovellukseen, Taulukko 5.1.4.

Ksylitolin ja erythritolin, kuva 5.2.4, eutektisen seoksen sulamispiste on noin 82 °C ja latenttilämpö 270 J/g, kuva 5.2.5. Erythritoli on ksylitolin tapaan vaaraton ja suhteellisen halpa. Ksylitolin ja erythritolin seos kiteytyy hyvin hitaasti kuten puhdas ksylitolikin.



Kuva 5.2.4. Ksylitolin ja erythritolin molekyylikaavat.



Kuva 5.2.5. Ksylimin ja erythritolin eutektisen seoksen DSC – määrittäminen. Sulamisen huippulämpötila T_{peak} on 82 °C ja latenttilämpö 276,6 J/g.

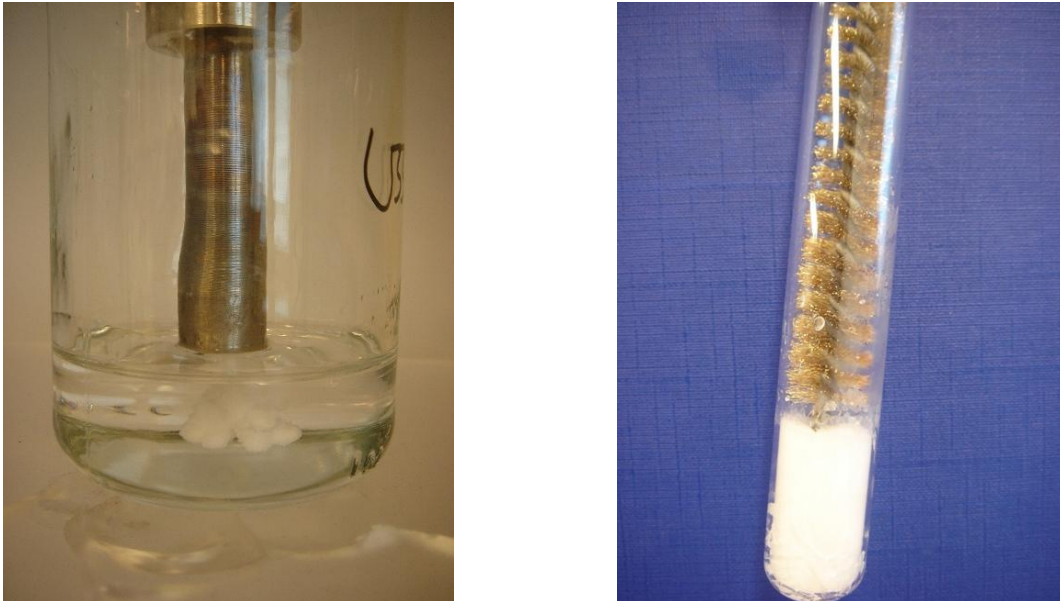
Erythritoli alijäähtyy puhtaana DSC:ssä noin 80 astetta, mutta kiteytyy kuitenkin suhteellisen nopeasti kiteytymisen alettua. Pienellä kalsiumoksalatilla lisäyksellä saatiin erythritolin alijäähtymisen huomattavasti alhaisemmaksi, se oli vain 25 astetta. Taulukossa 5.2.5. on esitetty erythritolin kiteyttämiseksi kokeillut lisäaineet. Kalsiumoksalatilla lisäys ei kuitenkaan ratkaise ksylimin – erythritoli -seoksen kiteytymisongelmaa. Ongelmaa pyrittiin ratkaisemaan muilla sopivilla ydintäjäaineilla, lisäaineilla ja sekoitustekniikoilla.

Taulukko 5.2.5. Erythritolin nukleoointiin kokeillut lisäaineet (Peurla, 2009).

Seos	Sulamislämpötila, °C	Sulamislämpö, J/g	Kiteytymislämpötila, °C
Erythritoli	118,6	346,2	32,7
Erythritoli 99 % / lasi 1 %	118,5	330,5	51,2
Erythritoli 40 % / Trimetyylioleaani 60 %	95	114	77,7
Erythritoli 97 % / kalsiumoksalatilla 3 %	117,6	326,4	93,6
Erythritoli 97 % / pentaerythritoli 3 %	118	322,2	85,2

Mekaaninen sekoitus osoittautui tehokkaimmaksi keinoksi kiteyttää ksylimin ja ksylimin – erythritoli seos. Ultraäänellä saatiin kiteytyminen alkamaan, mutta kiteytyminen ei edennyt jähmeässä ksyliminissa. Messinkiharjan avulla saatiin hieman alijäähtynyt ksylimin

kiteytymään satunnaisesti, kuva 5.2.6. Lasisauvalla voimakkaasti sekoittaen saatiin jopa 30 °C:een alijäähtynyt seos kiteytymään.



Kuva 5.2.6. Ksylitolin kiteytyskokeita ultraäänellä ja messinkiharjalla.

Koska ksylitolin korkea sulaviskositeetti hidastaa sen kiteytymistä, pyrittiin ksylitolin sulaviskositeettia laskemaan lisäämällä siihen vettä ja säätämällä pH:ta esim. NaOH:n avulla. Ksylitoliin voitiin lisätä 20 p-% vettä sen lämpötekniisten ominaisuuksien siitä kärsimättä. pH:n mittaus osoittautui vaikeaksi ja pH-muutosten vaikutus vähäiseksi.

Ksylitolin kiteytymistä pyrittiin parantamaan lisäämällä veden lisäksi erilaisia lisäaineita, jotka voisivat toimia kiteytymisytiminä sulassa. Käytetyt lisäaineet on lueteltu taulukossa 5.2.6. Kutakin lisäainetta sekoitettiin yksi, kolme tai viisi massaprosenttia ksylitoliseokseen, jossa vettä oli 5 p-%. Käytettyjen lisäaineiden puhtaudet olivat vähintään 94 %. Natriumkloridin lisäystä kokeiltiin, koska se on kiteinen ioniyhdiste, jonka sulamispiste on hyvin korkea. Sulassa ksylitolissa kiinteänä pysyvät natriumkloridi-kiteet voisivat toimia ydintäjinä ksylitolin kiteytymiselle. Natriumasetaatti trihydraatti ja litiumasetaatti dihydraatti valittiin lisäaineeksi, koska ne itse ovat paljon käytettyjä faasimuutosmateriaaleja ja ne kiteytyvät nopeasti sulasta. Natriumpyrofosfaatti dekahydraatti toimii ydintäjäaineena natriumasetaatti trihydraatille, joten sitä kokeiltiin myös ksylitolin ydintämiseen. Natriumpyrofosfaatilla kokeiltiin myös kaksivaiheista ydintämistä seostamalla ensin pieni määrä (1 p-%) ainetta natriumasetaatin kanssa ja sekoittamalla saatua seosta ksylitolin joukkoon. Ydintäjäaineina kokeiltiin myös tris(hydroksimetyyli)-aminometaania, d-sorbitolia ja d-mannitolia, joilla on samankaltainen kiderakenne kuin ksylitolilla. Nämä yhdisteet kuitenkin liukenivat ksylitoliin eivätkä täten toimineet ydintäjinä. Kiderakenteeltaan sokerialkoholin kaltaisilla lisäaineilla tulisi olla sokerialkoholia korkeampi sulamispiste eivätkä ne saisi liueta siihen, jotta ne voisivat toimia ydintäjäaineina sulassa. Myös silikaa ja talkkia kokeiltiin. Lisäaineet eivät merkittävästi parantaneet ksylitoli-vesi-seoksen kiteytymistä (Peurla, 2009).

Taulukko 5.2.6. Ksylitolin ydintämiseen kokeillut lisäaineet (Peurla, 2009).

Lisäaine	Sulamispiste
Natriumkloris, NaCl	801
Natriumasetaatti trihydraatti, CH ₃ COONa · 3H ₂ O	58
Litiumasetaatti dihydraatti, CH ₃ COOLi · 2H ₂ O	70
Natriumpyrofosfaatti dekahydraatti, Na ₄ P ₂ O ₇ · 10H ₂ O	70
Tris(hydroksimetyyli)aminometaani, (HOCH ₂) ₃ CNH ₂	171-172
D-sorbitoli, C ₆ H ₁₄ O ₆	95
D-mannitoli, C ₆ H ₁₄ O ₆	167
Silika, SiO ₂ 1610	
Talkki, Mg ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂	

Ksylitolin kiteytymistä yritettiin edistää myös lisäämällä neste- ja kiinteän faasin välistä pintajännitystä tai sulan viskositeettia alentavaa ainetta, esim. vesi-astianpesuaine-seosta, tai eri alkoholeja. Mikään näistä lisäaineista ei kuitenkaan nopeuttanut ksylitolin kiteytymistä merkittävästi, sillä yksikään seoksista ei spontaanisti kiteytynyt yön aikana vapaassa jäädytyksessä (Peurla, 2009).

Koska sekä ksylitolin että ksylitolin ja erytritolin seoksen kiteyttäminen osoittautui hankalaksi, otettiin tutkimukseen mukaan adonitoli ja d-arabitolitoli, joiden tulisi kirjallisuuden mukaan kiteytyä ksylitolia helpommin (Diogo, 2007 ja Carpentier, 2003). Adonitolin ja d-arabitolin hinta on selvästi ksylitolin ja erytritolin hintaa korkeampi. Adonitolille ja d-arabitolille laadittiin faasidiagrammit sekä toistensa seoksina, että seoksena erytritolin kanssa. Faasidiagrammien perusteella seoksille valitut koostumukset, faasidiagrammin mukaiset sulamispisteet sekä vastaavan seoskoostumuksen mukaisille näytteille tehtyjen DSC-mittausten tulokset on esitetty taulukossa 5.2.7.

Taulukko 5.2.7. Vaihtoehtoisten sokerialkoholien faasidiagrammin mukaiset eutektiset seokset, seosten sulamispisteet faasidiagrammin mukaan sekä sulamispiste että sulamislämpö määritettynä DSC:llä (Peurla, 2009).

Eutektinen seos	Koostumus (m%)	Sulamispiste, faasidiagrammi	Sulamispiste, DSC (°C)	Sulamislämpö, DSC (J/g)
ksylitoli / erytritoli	78 / 22	81	82,5	230,6
adonitoli /d-arabitolitoli	50 / 50	81	79,5	213,4
adonitoli / erytritoli	70 / 30	89	87,5	249,8
d-arabitolitoli / erytritoli	70 / 30	89	87,6	249,8

Puhdas adonitoli ja d-arabitolitoli kiteytyvät spontaanisti, mutta niiden kiteytyminen tapahtuu hitaasti. Myös näiden sokerialkoholien kiteytymistä pyrittiin nopeuttamaan veden lisäyksellä. Viiden massaprocentin veden lisäys nopeutti kummankin sokerialkoholien kiteytymistä. Kuten ksylitolin tapauksessa myös adonitolin ja d-arabitolin kiteytymiseen yritettiin vaikuttaa lisäämällä niihin viisi massaprocentia eri alkoholeja. Eri liuottimien lisäyksen vaikutukset on esitetty taulukossa 5.2.8. Koska yksittäisten sokerialkoholien sulamispisteet ovat liian korkeat, tutkittiin myös adonitolin, d-arabitolin ja erytritolin binääristen eutektisten seosten kiteytymistä. Mikään binäärisistä seoksista ei kiteytynyt spontaanisti. Seokset kiteytyivät

sekoitettaessa, mutta sekoitusta oli jatkettava melko kauan, jotta kiteytyminen alkoi (Peurla, 2009).

Taulukko 5.2.8. Ksylitolin, adonitolin ja D-arabitolin kiteytyminen liuotin lisäyksen jälkeen (Peurla, 2009).

KSYLITOLI	Ei kiteydy.
Vesi 5 p-%	Ei kiteydy.
Metanoli 5 p-%	Ei kiteydy.
Etanoli 5 p-%	Ei kiteydy.
Asetoni 5 p-%	Ei kiteydy.
Oktanoli 5 p-%	Ei kiteydy.
ADONITOLI	Kiteytyi yön aikana.
Vesi 5 p-%	Kiteytyi parissa tunnissa.
Metanoli 5 p-%	Kiteytyi kolmessa tunnissa.
Etanoli 5 p-%	Kiteytyi 40 minuutissa.
Asetoni 5 p-%	Kiteytyi kolmessa tunnissa.
Oktanoli 5 p-%	Kiteytyi neljässä tunnissa.
D-ARABITOLI	Kiteytyi yön aikana.
Vesi 5 p-%	Kiteytyi parissa tunnissa.
Metanoli 5 p-%	Kiteytyi neljässä tunnissa.
Etanoli 5 p-%	Kiteytyi parissa tunnissa.
Asetoni 5 p-%	Kiteytyi yön aikana.
Oktanoli 5 p-%	Kiteytyi neljässä tunnissa.

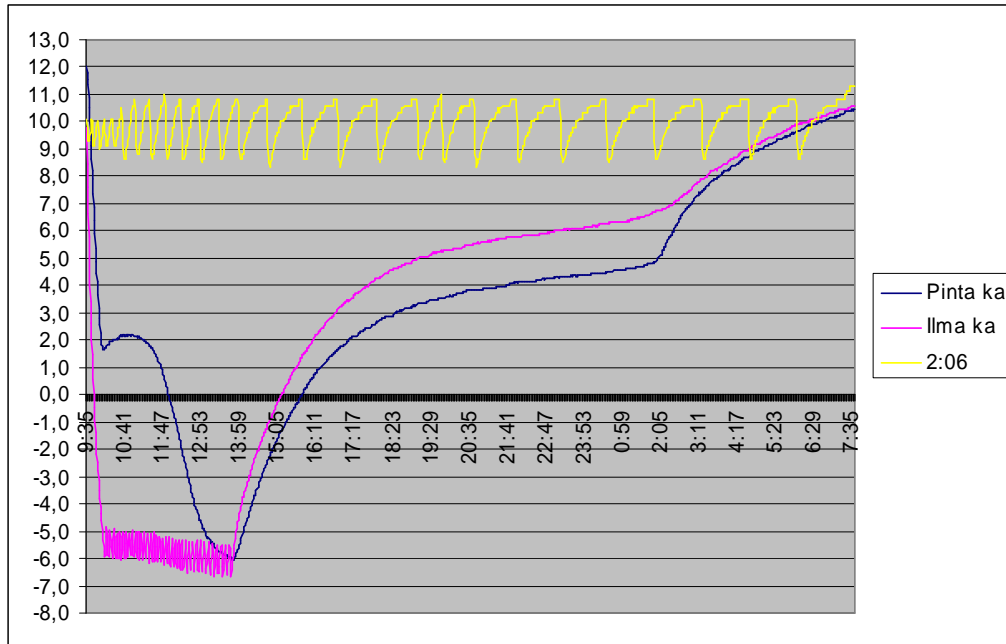
Ksylitolin alijäähtymisominaisuuksia ja alijäähtyneen ksylitolin spontaanin kiteytymisnopeuden parantamista lisäaineilla tarkastellaan lähemmin luvuissa 5.4.1-5.4.3.

5.3 Prototyyppien testaus

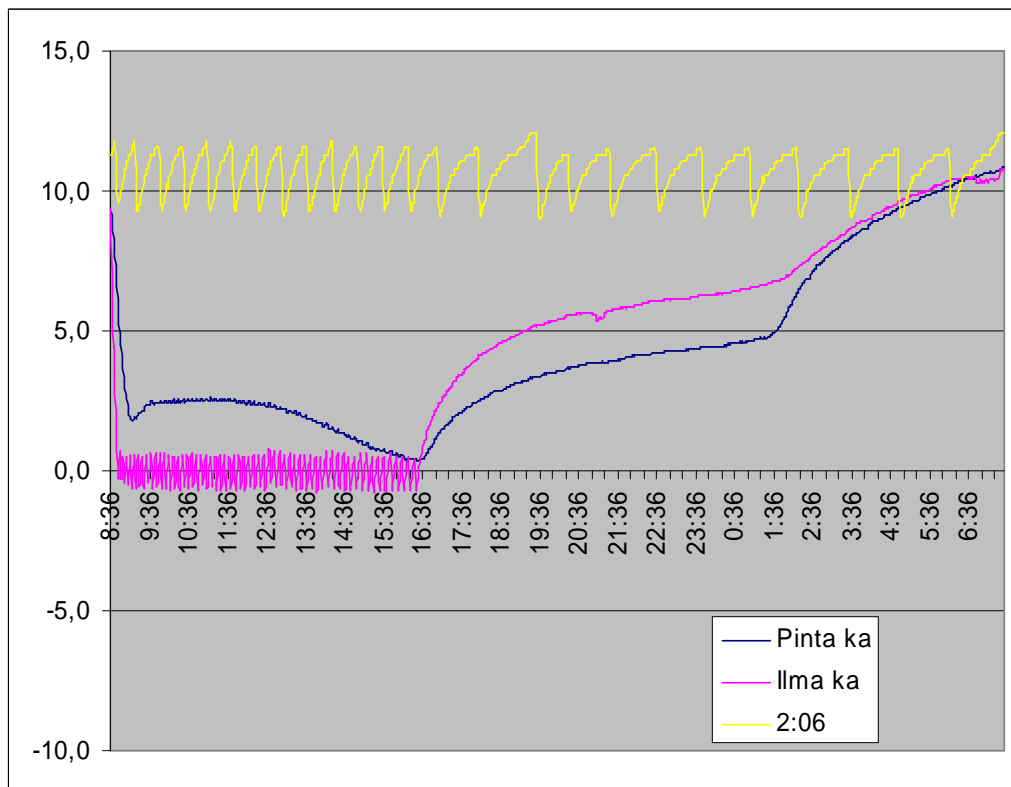
5.3.1 Elintarvikkeiden viileäkuljetukset

Parafiinillä täytetyn alumiinikennolevyn mittaustulokset Lumikko Oy:n testilaatikossa on esitetty kuvissa 5.3.1 ja 5.3.2. Kun levyn alapintaan on puhallettu – 10 °C ilmaa, on kiteytyminen tapahtunut noin kahdessa tunnissa, minkä jälkeen levyn on annettu jäähtyä vielä – 6 °C:een, kuva 5.3.1. Kun kylmäkone on pysäytetty, laatikon sisäilman lämpötila on pysynyt 9 tuntia alle + 6 °C:ssa. Voidaan arvioida, että tästä ajasta tuntuvan lämmön osuus on noin 3 h ja sulamislämmön 6 h. Purkuvaiheessa ilman ja PCM-levyn alapinnan välinen lämpötilaero on ollut noin 2 astetta.

Kun kennolevyä yritettiin kiteyttää 0 asteisella ilmalla, ei parafiini täysin kiteutynyt 8 h työpäivän kuluessa, kuva 5.3.2. Levy pystyi tällöin pitämään testilaatikon sisäilman 5½ h alle 6 asteisena, mistä tuntuvan lämmön osuus on 2 h ja sulamislämmön 3½ h.



Kuva 5.3.1. Parafiinillä täytetty alumiinikennolevy Lumikko Oy:n testissä. Höyrystimen puhaltama ilma – 10 °C. Pinta ka: kennolevyn alapinta; Ilma ka: sisäilma; 2:06: ulkoilma.



Kuva 5.3.2. Parafiinillä täytetty alumiinikennolevy Lumikko Oy:n testissä. Höyrystimen puhaltama ilma 0 °C. Pinta ka: kennolevyn alapinta; Ilma ka: sisäilma; 2:06: ulkoilma.

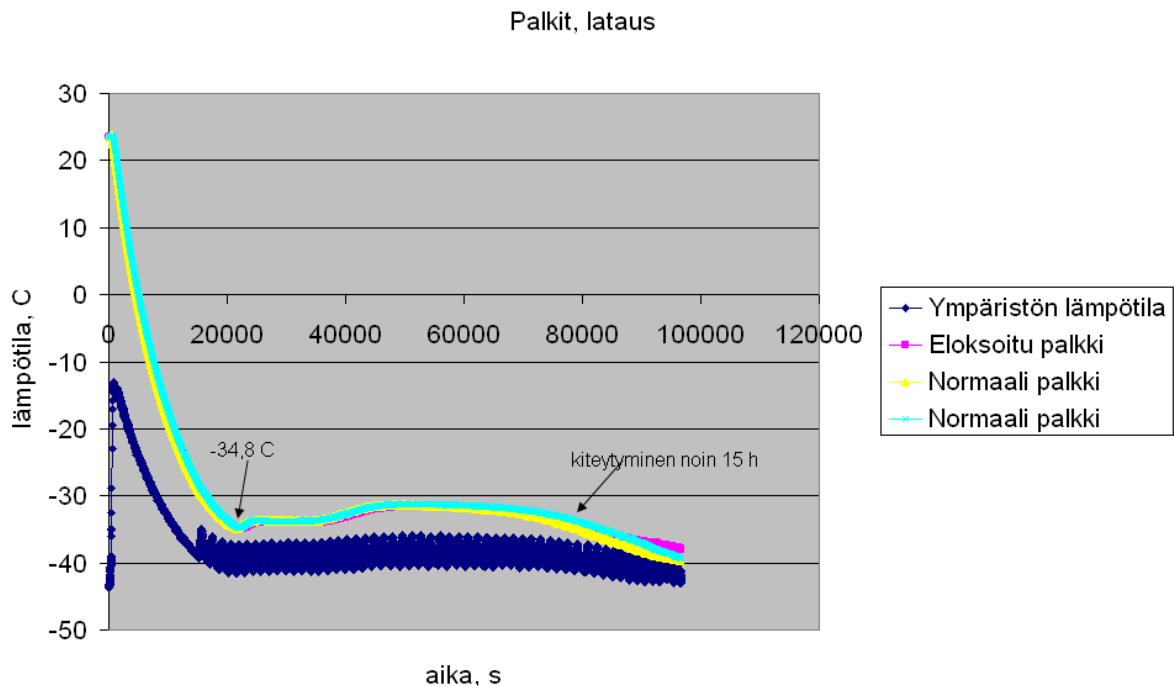
Grafiittiin imeytetyn parafiinilevyn mittaustulokset olivat käytännössä identtisiä alumiinikennolevyn kanssa, joten PCM-levyn sisäinen lämmönjohtavuus ei näyttäisi olevan lämmönsiirtoa rajoittava tekijä. Mittaustuloksia on tarkemmin analysoitu matemaattisten mallien avulla kohdassa 5.5.1.

Mittaustulosten perusteella voidaan todeta, että tehokas lämmönsiirto ilman ja PCM levyn välillä vaatii vähintään 2 asteen lämpötilaeron, vaikka käytettäisiin pakotettua konvektiota. Lämpötilaero kiteytykseen käytettävän höyrystimeltä tulevan ilman ja levystä purettavissa olevan ilman välillä on vähintään 4 astetta ja käytännössä tätäkin suurempi johtuen faasimuutosmateriaalien epäideaalisuudesta. Näin ollen kehitetty tekniikka ei sovellu kiinteästi asennettavaksi elintarvikkeiden viileäkuljetuskalustoon. Sen sijaan ratkaisut, joissa kylmäakut voidaan esijäähdyttää (=kiteyttää) ennen kuljetusta, vaikuttavat lupaavilta.

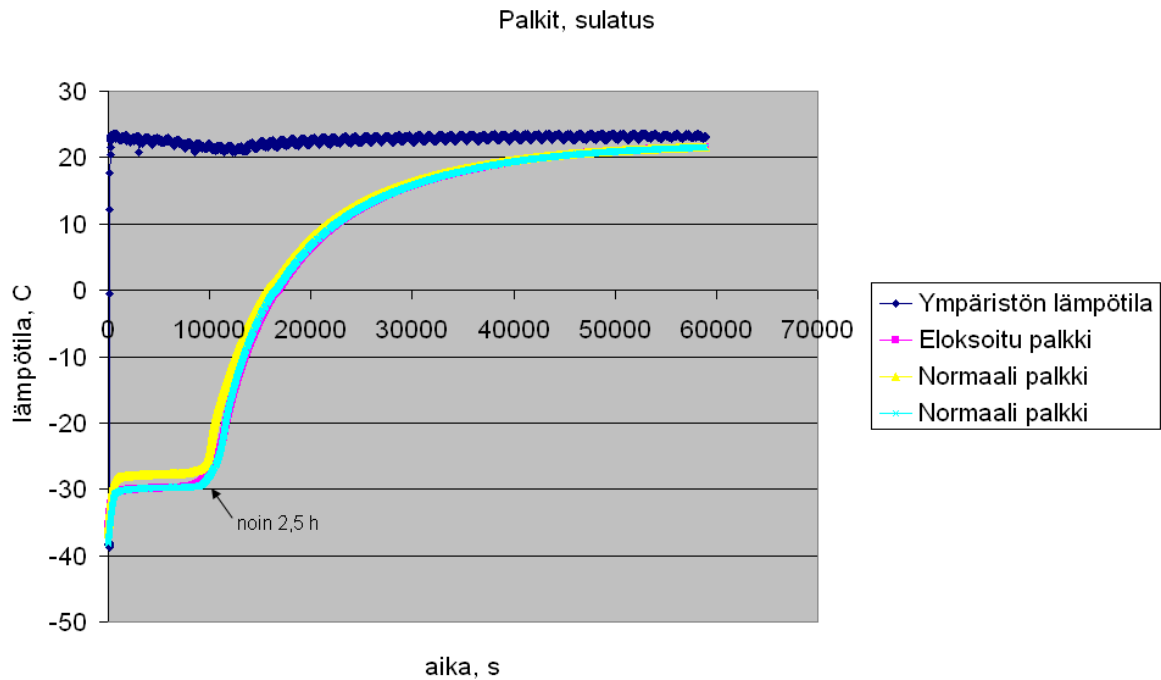
5.3.2 Elintarvikkeiden pakastekuljetukset

Pakastekuljetuksia varten valmistetut prototyypit testattiin alustavasti VTT:n laboratoriossa. Eloksoitu ja eloksoimaton (ns. normaali) palkki kiteytettiin pakastimessa $-42\text{ }^{\circ}\text{C}$:ssa ja sulatettiin huoneenlämpötilassa. Palkkien sisällä olevan faasimuutosmateriaalin lämpötilaa mitattiin kiteytymisen ja sulamisen aikana. Normaalipalkkiin oli kytkettynä kaksi lämpötila-anturia ja eloksoituun palkkiin yksi. Yksi lämpötila-anturi mittasi ympäröivän ilman lämpötilaa.

Palkkien kiteytyminen pakastimessa on esitetty kuvassa 5.3.3. Lämpötiläkäyrästä havaitaan, että palkin sisällä oleva faasinmuutosmateriaali alijäähtyy vain muutaman asteen $-34,8\text{ }^{\circ}\text{C}$:een, jonka jälkeen alkaa kiteytyminen. Kiteytyminen pakastimessa, jonka lämpötila oli noin $-42\text{ }^{\circ}\text{C}$, kesti noin 15 tuntia. Kun materiaali oli kokonaan kiteytynyt, alkoi lämpötila palkkien sisällä laskea kohti pakastimen lämpötilaa. Jäädetyttyjen palkkien sulaminen huoneenlämmössä on esitetty kuvassa 5.3.4. Sulamisen ajan palkkien lämpötila pysyi $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$:ssa ja kesti noin 2,5 tuntia. Eloksoitu ja normaalipalkki käyttäytyvät samalla lailla.

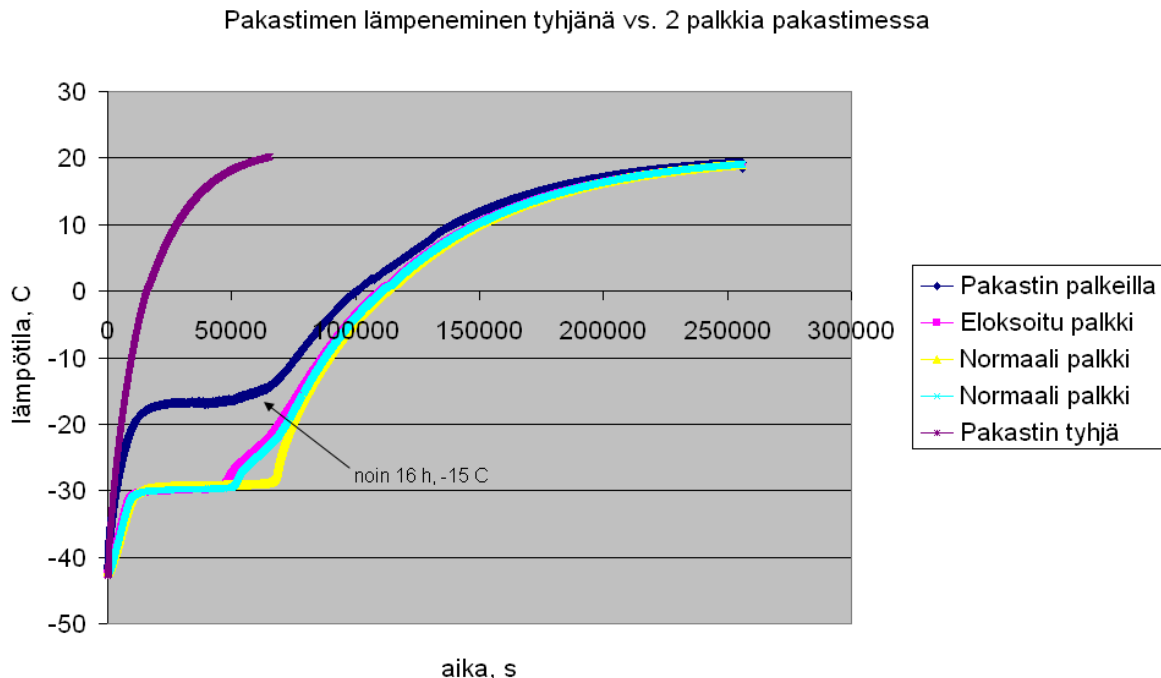


Kuva 5.3.3. Pakastekuljetuspalkkien kiteytys pakastimessa.



Kuva 5.3.4. Jäädetyttyjen pakastekuljetuspalkkien sulatus huoneen lämpötilassa.

Jäädetytyt palkit (2 kpl) kykenivät pitämään tyhjän pakastimen alle -15 °C :en noin 16 tunnin ajan, kun pakastin oli sammutettu. Ilman palkkeja tyhjä pakastin lämpeni samassa ajassa $+20\text{ °C}$:een, kuva 5.3.5.

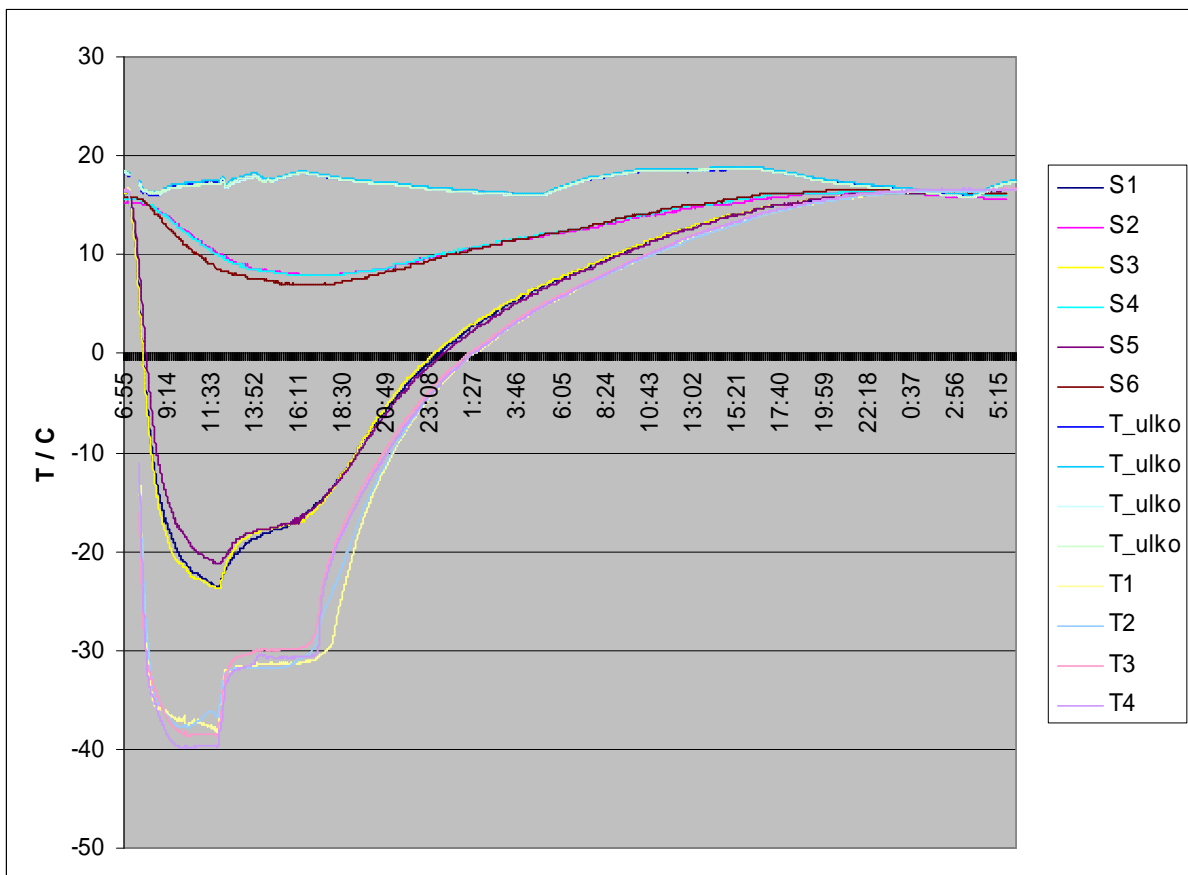


Kuva 5.3.5. Sammutetun pakastimen lämpeneminen tyhjänä ja kahden jäädetytspalkin ollessa pakastimen sisällä.

Jäädetytspalkkiprototyypit testattiin myös Lumikko Oy:n testilaatikossa, kuva 4.5.2. Palkkien lataus eli faasimuutosmateriaalin kiteytys tehtiin nestemäisen hiilidioksidin avulla höyrystämällä kylmäaine palkkien jäähdytysputkissa. Tehdyssä testissä 23 kg hiilidioksidia riitti viiden tunnin kiteytykseen. Mittaustuloksen vertailtavuuden vuoksi kokeen alussa

tulistus säädettiin suureksi. Tällöin päästiin heti mahdollisimman alhaiseen höyrystyslämpötilaan. Palkkien jäähtyessä tulistusta voitiin laskea ja siten sekä kylmäainepuolen häviöitä pienentää että jäähdytystehoa höyrystinputken loppupäässä parantaa. Toisaalta kiteytymisen edetessä kylmäaineen jäähdytystehontarve laski palkin sisäisen lämmönsiirron hidastuessa. Näiden tekijöiden vuoksi kylmäaineen lämpötilaa ja massavirtaa putkiston läpi muutettiin palkkien jäähtymisen ja kiteytymisen edetessä. Kuvan 5.3.6. mukaan suola kiteytyy – 35 ja – 40 asteen välillä eli se alijäähtyy noin viisi astetta. Kuvaajasta ei voi varmuudella sanoa, onko kiteytyminen mennyt loppuun. Toistokokeessa, jossa lataus- eli kiteytysaika oli 7 tuntia, kiteytyminen kesti 5,5 – 6 tuntia. Toistokokeessa kylmäaineen tulistus ja lämpötila eivät pysyneet yhtä vakaana kuin 5 tunnin kokeessa.

Kylmäaineen höyrystyksen loputtua palkkien lämpötilat putoavat nopeasti suolan sulamispisteeseen n. $-32\text{ }^{\circ}\text{C}$, jossa lämpötila säilyy n. 5,5 h. Testilaatikon yläosan lämpötila pysyy tämän ajan alle $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$. Koska testilaatikon eristys oli huomattavasti pakastekuljetusauton todellista eristystä heikompi, voidaan tulosta pitää tyydyttävänä. Palkkien nopea lämpötilan muutos höyrystyksen päätyttyä viittaisi siihen, että suola ei ollut täysin kiteytynyt. 7 tunnin kiteytyksen jälkeen suolan lämpeneminen n. -43 asteesta oli huomattavasti hitaampaa tuntuvan lämmön vaikutuksesta.



Kuva 5.3.6. Faasimuutospalkkien kiteytys hiilidioksidilla ja sulaminen Lumikko Oy:n testilaatikossa, kuva 4.5.2. S1, S2, S3: testilaatikon yläosan lämpötila; S2, S4, S6: testilaatikon alaosan lämpötila; T_ulko: lämpötila laatikon ulkopuolella; T1-T4, faasimuutospalkkien lämpötila.

5.3.3 Verituotteiden kuljetukset

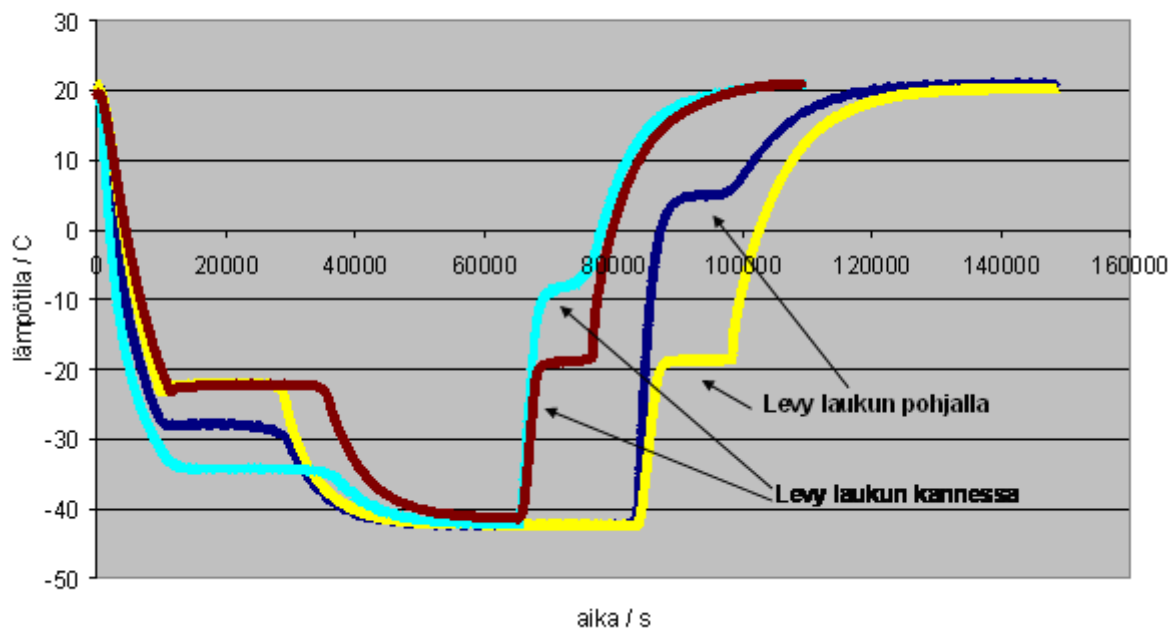
Pakastekuljetuksiin tarkoitettujen Cristopian SN21 ja SN26 suolaliuokset pakattiin A4 kokoon leikattuihin VINK Finland Oy:n polypropeenikennolevyihin, taulukko 5.3.1. Kennolevyjen päät suljettiin epoksiliimalla. PCM -kennolevyjä testattiin kiinnittämällä ne kylmälaukun kanteen. Kylmälaukku laitettiin vuoroin pakastimeen -42 °C ja vuoroin huoneen lämpöön. Testeissä todettiin kyseisten faasinmuutosmateriaalien toimivan toivotulla tavalla, mutta lämmönsiirron kylmälaukussa olevan huonon. Alijäähtyminen oli edelleen merkittävää, $7 - 9\text{ °C}$, vaikka pienempää kuin DSC mittauksissa. Kennolevyjen epoksiliima saumat eivät olleet luotettavia ja PP-materiaali haurastui pakastintestauksessa. Osa kennolevyistä kesti muutamia kymmeniä lämmitys-jäähdytysyysyklejä.

PP-kennolevyjen lisäksi testattiin SGL Carbonin Ecophit-grafiittilevyä, johon oli imeytetty -21 °C NaCl-suolavettä. Kyseinen PCM-grafiittilevy testattiin samaan tapaan kylmälaukussa kuin PCM-kennolevytkin. PCM grafiittilevy testattiin myös sen ollessa kylmälaukun pohjalla. Kummassakin tapauksessa PCM grafiittilevyn pinta pysyy faasinmuutoksen ajan noin -21 °C , mutta lämmönsiirto levyn pinnasta laukun sisäilmaan luonnollisen konvektion avulla oli erittäin huonoa, koska ilma kerrostui, siten että laukun pohjalla oli kylmempää ilmaa kuin yläosassa, kuva 5.3.7.

Taulukko 5.3.1. Suolavesien pakastintestaus SPR:n kylmälaukussa.

PCM	Pakkausmateriaali	Sulamislämpötila	Kiteytymislämpötila	Alijäähtyminen
Ecophit-SW	grafiitti+PE/Al-folio	-19 °C	-22 °C	3 °C
SN21	PP-kennolevy	-21 °C	-28 °C	7 °C
SN26	PP-kennolevy	-24 °C	-33 °C	9 °C

SGL levy kylmälaukussa pohjalla vrt kannessa



Kuva 5.3.7. Ecophit-SW levyn testaus SPR:n kylmälaukun kannessa ja pohjalla. Turkoosi ja sininen: laulun sisäilman lämpötila; ruskea ja keltainen: kylmälaukun pintalämpötila. Ulkoilman lämpötila -42 °C pakastimessa ja $+22\text{ °C}$ huonelämpötila.

SPR Veripalvelun testeissä todettiin RT2 parafiinin pitävän halutun lämpötilan 0 - +10 °C huomattavasti pidempään kuin nykyisin käytössä olevat ns. geelijäämatot.

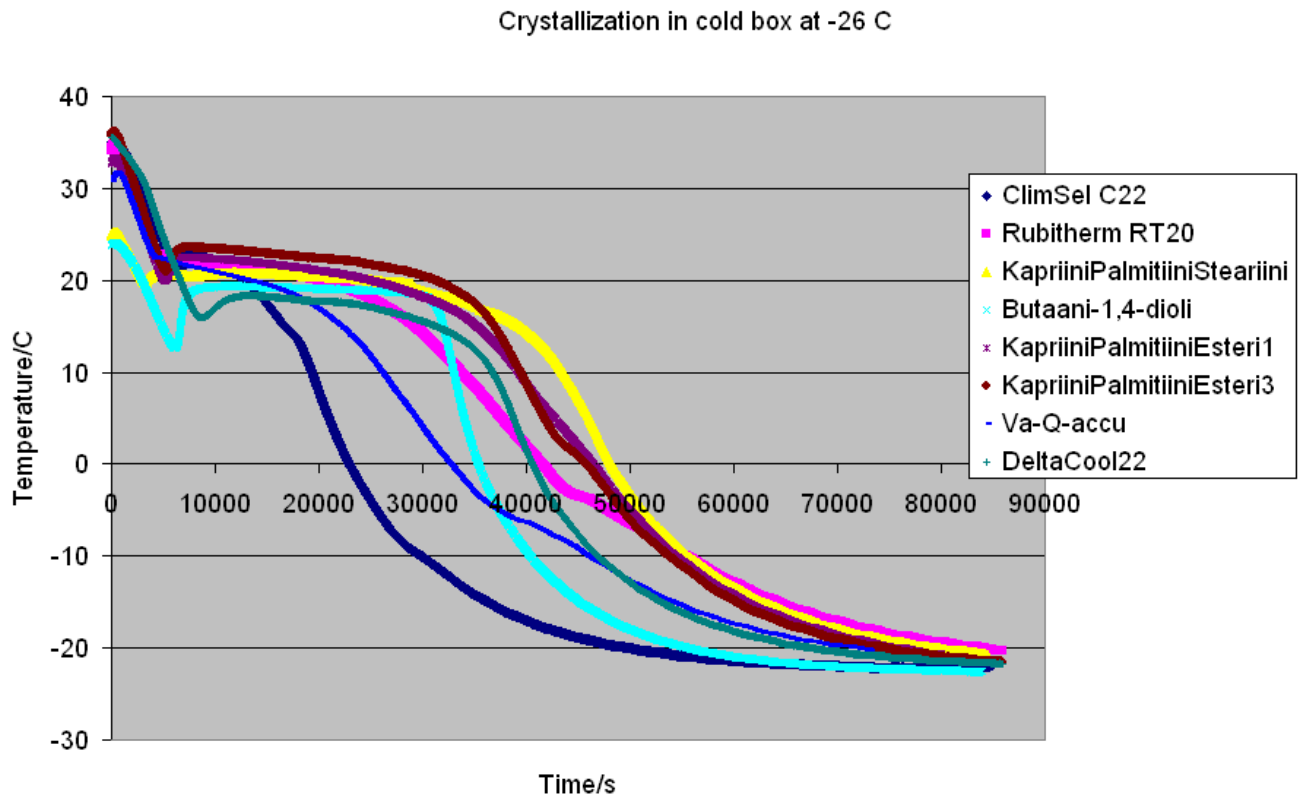
VTT:n omissa testeissä testattiin SGL Carbonin huokoiseen grafiittilevyyn pakattua Ecophit-RT2 parafiinia kuten suolavesiä kiinnittämällä levy kylmälaukun kanteen. Kylmälaukku laitettiin vuoroin pakastimeen -20 °C ja vuoroin huoneen lämpöön. RT2 sulii lämpötilavälillä + 3 - + 7 °C ja kiteytyi välillä + 4 - - 1 °C. Lämmönsiirto kylmäakun ja ilman välillä oli huonoa kuten suolavesitesteissä.

Testatut levyt tai pussit toimivat hyvin SPR Veripalvelun kaltaisessa sovelluksessa, jossa kylmäakku esikiteytetään ja se on suorassa kontaktissa jäähdytettävän tuotteen kanssa. Muissa tapauksissa on huolehdittava riittävästä lämmönsiirrosta.

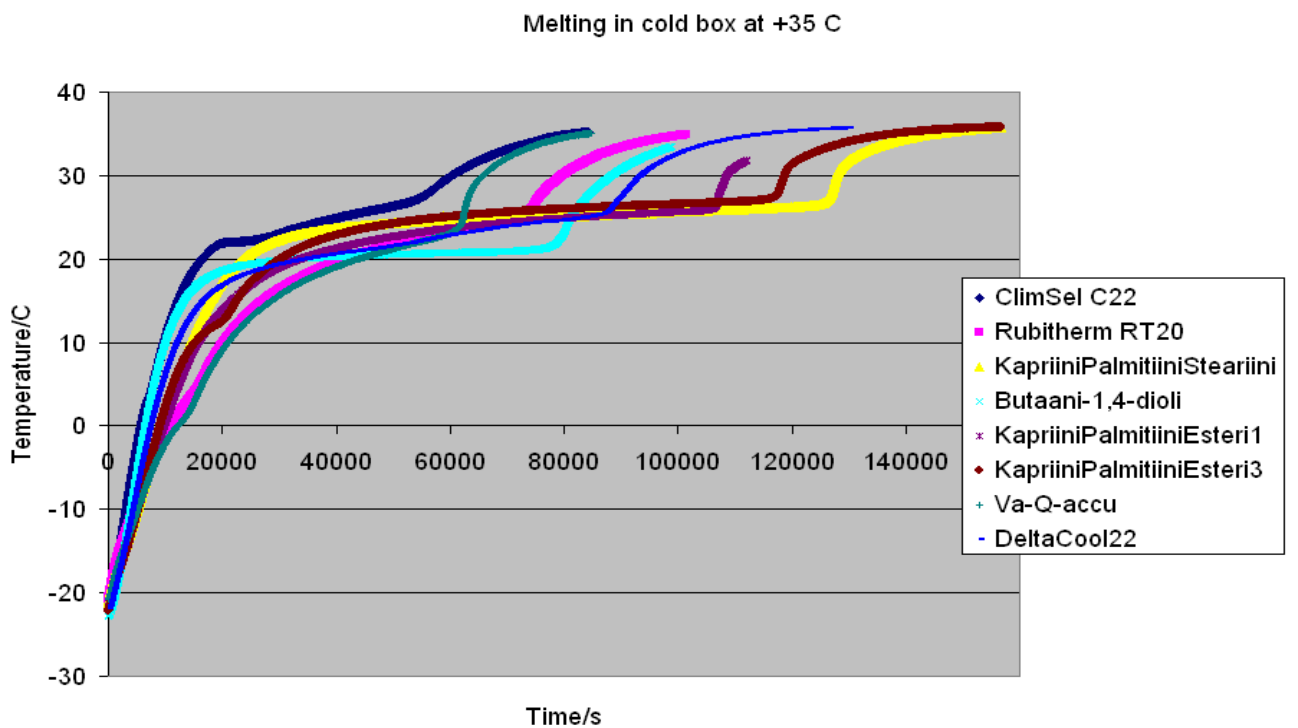
SPR Veripalvelun testeissä todettiin, että butaanidiolin korvaaminen RT20 parafiinilla on mahdollista, mutta RT20:n suorituskyky jää heikoksi parafiinin laajan faasinmuutosalueen takia, minkä takia on vaarana, että verituotteet jäähtyvät liiaksi.

Verituotekuljetuksiin kehitetyt rasvahappomateriaaliseokset ja joitain kaupallisia materiaaleja pussitettiin SPR:n käyttämään PA/PE-muovikalvoon kuumasauaamalla. Lämpövaraajapussin koko oli noin 1200 grammaa. Valmiisiin kapriini- ja palmitiinihappojen eutektisella seoksella (83,8/16,2 m-%) täytettyihin pusseihin lisättiin steariinihappoa (8,3 m-%), esterä 1 (5 m-%) ja esterä 2 (5 m-%) faasimuutoslämpötilan modifioimiseksi. Kaupallisista materiaaleista testattiin Rubithermin RT20, Climatorin Climsel C22, Drökenin Delta-Cool 22 sekä va-Q-tec +22G. Testattujen pussien ominaisuuksia verrattiin SPR Veripalvelulla nykyisin käytössä olevan butaanidioli-pussin ominaisuuksiin.

Lämpövaraajan toimivuutta käytännössä testattiin lämpötilamittauksilla talviolosuhteita vastaavassa pakastinlämpötilassa ja varaajan sulamislämmön yläpuolella kesäolosuhteita vastaavassa lämpötilassa lämpökaapissa. Suljettua, tyhjää Veripalvelun styrox-kylmälaukkuja, jonka pohjalle oli asetettu kylmävaraaja, pidettiin vuorotellen pakastimessa, jonka lämpötila oli noin -26 °C, ja lämpökaapissa +35 °C:ssa. Lämpövaraajan ja kylmälaukun sisälämpötilaa seurattiin lämpövaraajan kiteytyessä pakastimessa ja sulaessa lämpökaapissa. Kuvassa 5.3.8 on verrattu koelämpövaraajien kiteytymistä ja kuvassa 5.3.9. sulamista.



Kuva 5.3.8. Koelämpövaraajien kiteytymislämpötila ajan funktiona. PCM pussit olivat yksi kerrallaan SPR Veripalvelun styrox-laukussa -26 °C:ssa.



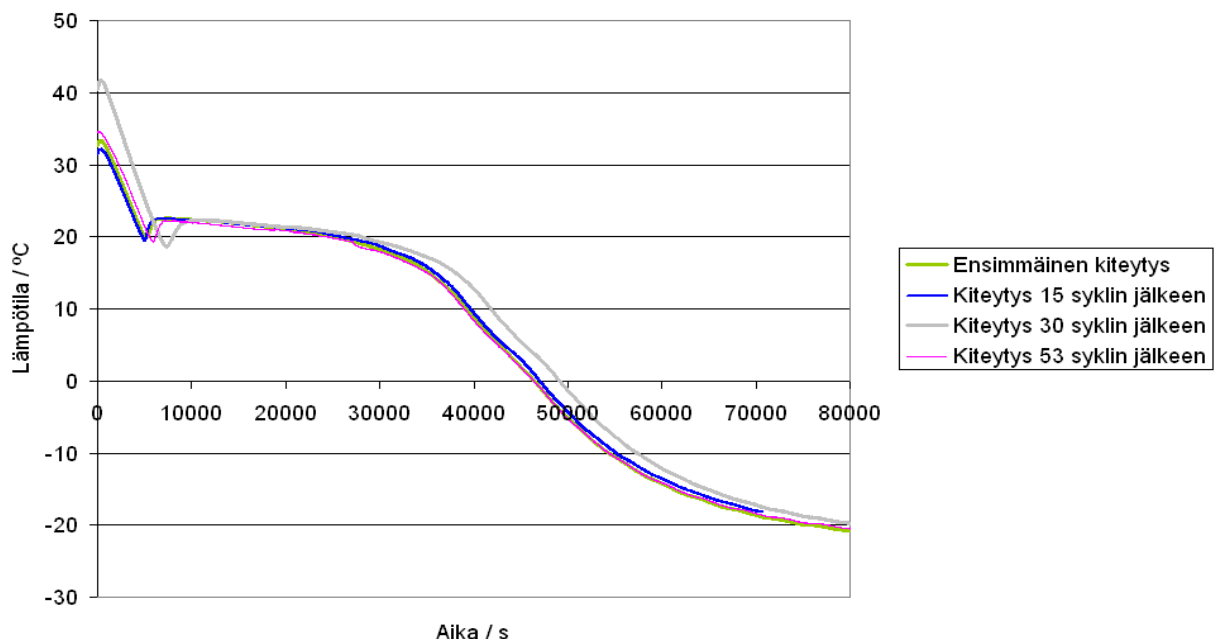
Kuva 5.3.9. Koelämpövaraajien sulamislämpötila ajan funktiona. PCM pussit olivat yksi kerrallaan SPR Veripalvelun styrox-laukussa +35 °C:ssa.

Koevaraajien kiteytymis- ja sulamislämpötiloista laskettiin ajat, jonka varaajan pinta pysyy verituotteiden kuljetuksessa vaadituissa rajoissa +20 - +24 °C, taulukko 5.3.2. Testatuista materiaaleista kapriini- ja palmitiinihapon seokset lisäaineistettuna joko steariinihapollla tai esterillä 1 tai 2 toimivat parhaiten. Esterillä1 lisäaineistettu rasvahapposeos piti halutun lämpötilan sekä kesä- että talviolosuhteissa 25 % kauemmin kuin RT20 parafiini.

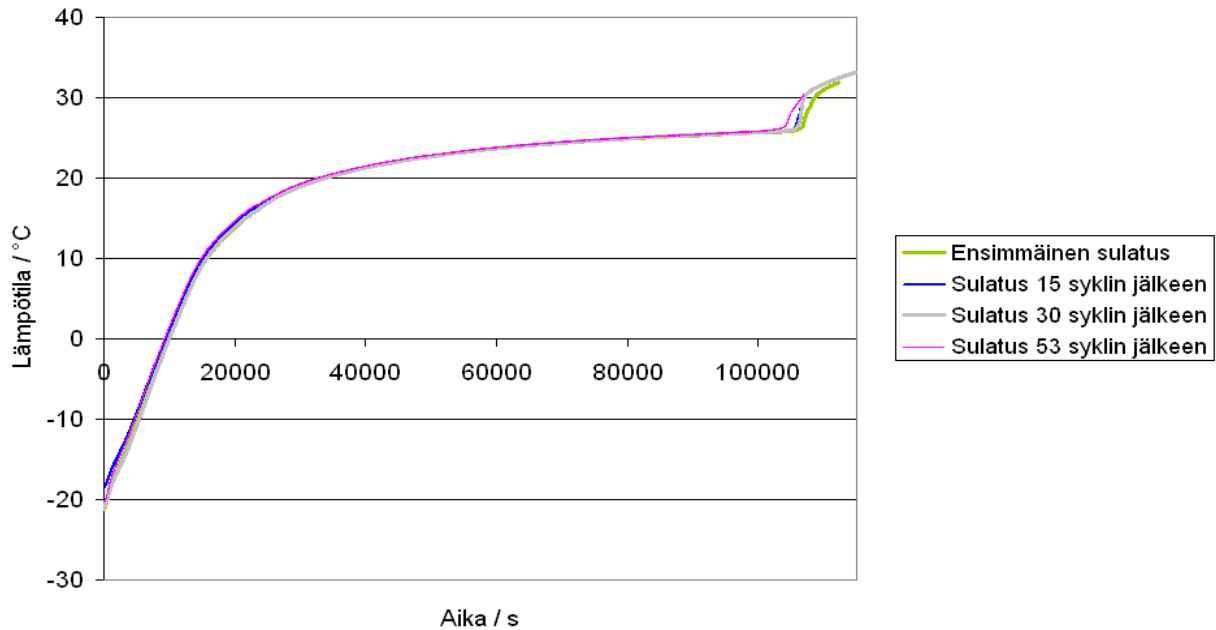
Taulukko 5.3.2. Aika, jonka koelämpövaraajan pinta pysyy vaadituissa lämpötilarajoissa styrox kylmälaukussa -26 °C:ssa ja +35 °C:ssa.

Käytetty PCM	Jäähdytys -26 °C	Lämmitys +35°C
Butaani-1,4-dioli	6,1 h (18-19 °C)	13,2 h
ClimSel C22	1,7 h	5,1 h
Rubitherm RT20	4,4 h	6,8 h
Va-Q-accu	2,4 h	5 h
DeltaCool22	0	4,8 h
KapriiniPalmitiiniSteariini	6,1 h	5,9 h
KapriiniPalmitiiniEsteri1	5,5 h	8,5 h
KapriiniPalmitiiniEsteri3	7,1 h	4,9 h

Kapriinihappo-palmitiinihappo-esteri1 seospussin lämpöominaisuuksien muuttuvista toistuvassa käytössä seurattiin Airam Oy:n toimittamassa lämmitettävässä kylmälaukussa. Kylmälaukku vuoroin jäähdytettiin + 5 °C:een tai lämmitettiin + 45 °C:een laukun kannessa olevalla puhaltimella. Kuvassa 5.3.10 on verrattu kyseisen seoksen kiteytymistä alussa sekä 15, 30 ja 53 kiteytys – sulatus syklin jälkeen ja kuvassa 5.3.11 on vertailtu sulamista. Seoksen kiteytymisessä eikä sulamisessa havaittu merkittäviä muutoksia syklien lisääntyessä. Kapriinihappo-palmitiinihappo-esteri1 seos näyttää alijäähtyvän kiteytyessään muutaman asteen. Kokeiden perusteella tämä on vältettävissä käyttämällä osittain sulanutta rasvahapposeosta. Osittain sulaneessa pussissa on jäljellä kiteitä, josta kiteytyminen alkaa ilman alijäähtymistä.



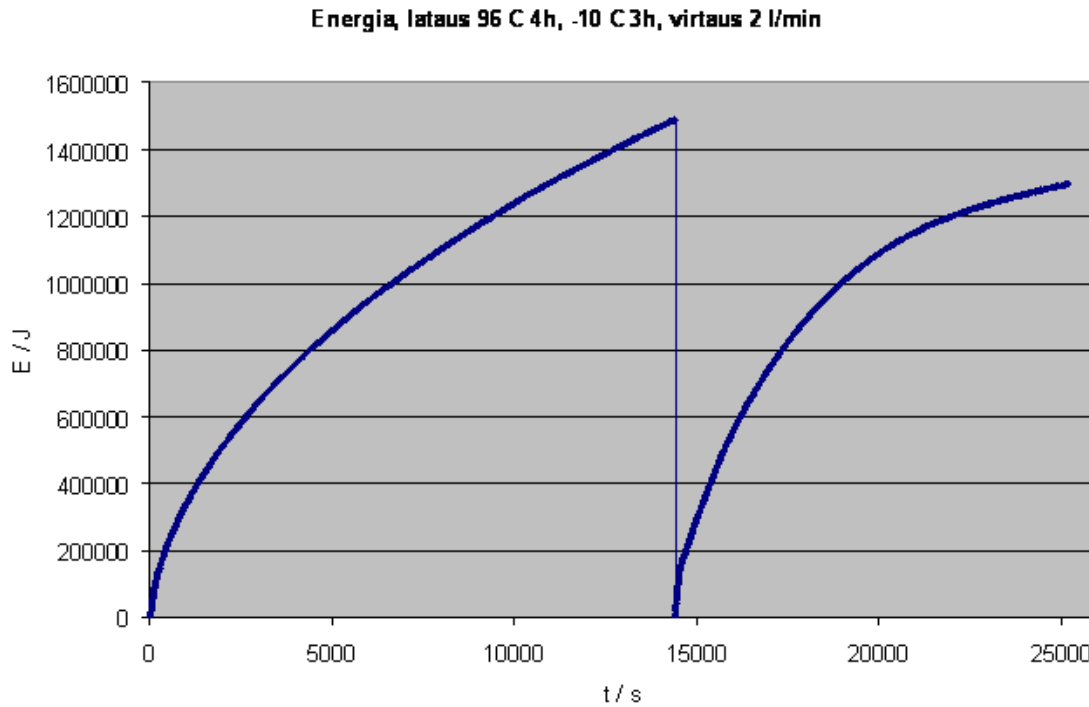
Kuva 5.3.10. Kapriinihappo-palmitiinihappo-esteri1 seospussin kiteytyminen 0, 15, 30 ja 53 kiteytys-sulatus syklin jälkeen.



Kuva 5.3.11. Kapriinihappo-palmitiinihappo-esteril seospussin sulaminen 0, 15, 30 ja 53 kiteytys-sulatus syklin jälkeen.

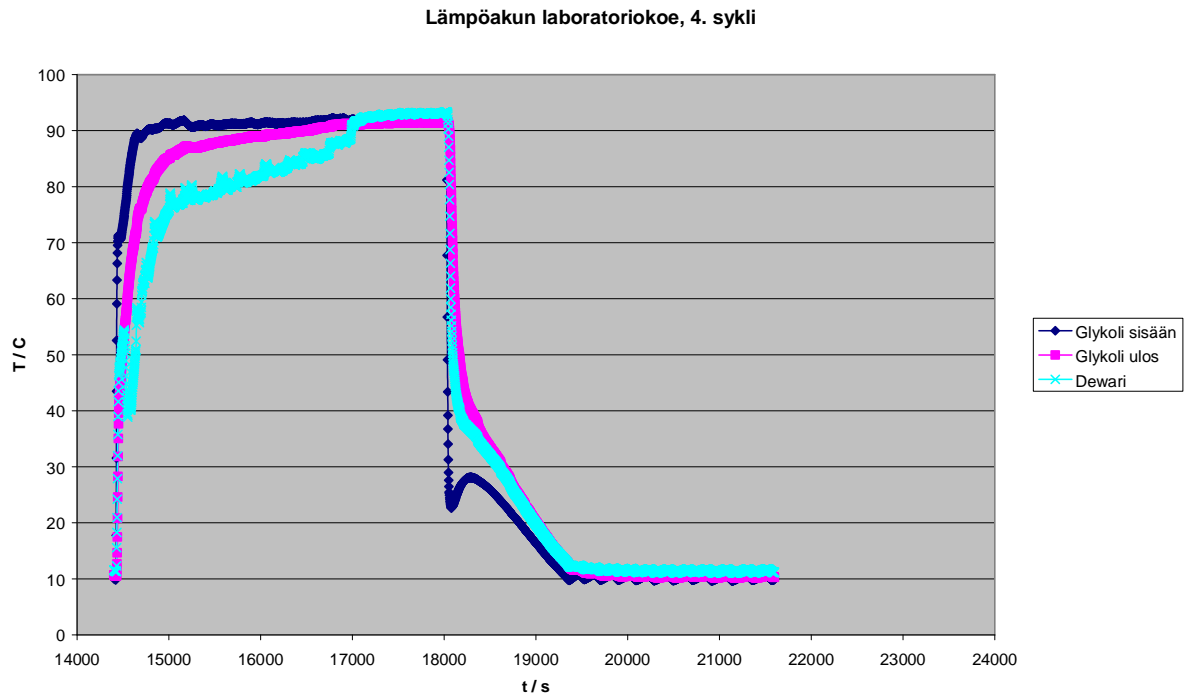
5.3.4 Jakeluauton moottorilämmitys

Ensimmäisen sukupolven lämpöakku testattiin VTT:n laboratorion testipenkissä. Lämpöakku ladattiin 90 – 96 asteisella jäädytysnesteellä ja purettiin – 10 - + 30 asteisella nesteellä. Virtausnopeutta vaihdeltiin välillä 1 – 4 l/min. Esimerkki mittaustuloksista on esitetty kuvassa 5.3.12. Akkuun saatiin ladattua ja sieltä purettua haluttu lämpömäärä, mutta lataus kesti tyypillisesti 4 ja purku 3 tuntia, kun tavoitteena oli 30 min. Yksi harjalämmönsiirrin ei ole riittävän tehokas lämmönsiirrin testatun kokoiseen lämpöakkuun. Lämpöakun toimintaa on tarkasteltu lähemmin matemaattisen mallinnuksen yhteydessä kappaleessa 5.5.

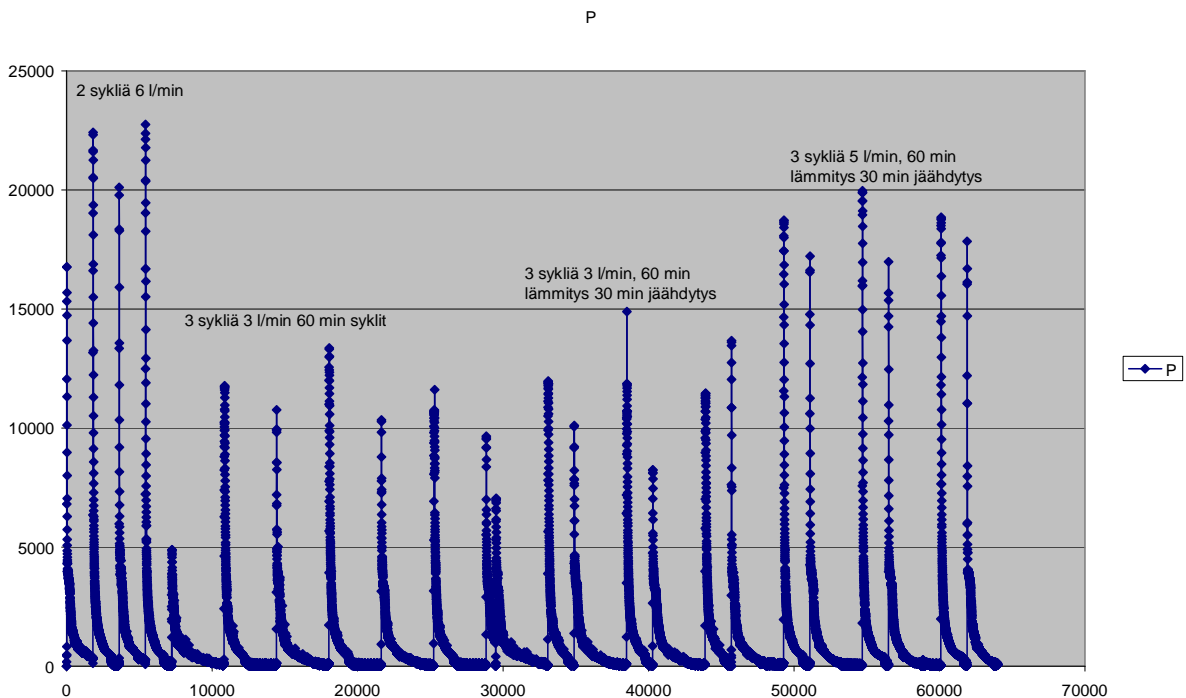


Kuva 5.3.12. Lämpöakun lataus ja purku.

Toisen sukupolven lämpöakua testattiin samassa VTT:n laboratorion testipenkissä. Koejärjestely on selvitetty kappaleessa 4.5. ja lämpöakun rakenne kappaleessa 4.3. Lämpöakussa oleva faasimuutosmateriaali sulatettiin eli akku ladattiin +93 °C asteisella vesi-glykoli seoksella. Latausaika oli 60 minuuttia. Lämpöakun varastoima lämpö purettiin +10 °C asteisella vesi – glykoli seoksella. Purkamisen aikana faasinmuutosmateriaali siis kiteytyy ja luovuttaa varastoimansa lämmön. Purkuaika oli 30 tai 60 minuuttia. Vesi – glykoli seoksen virtausnopeus vaihteli 3 – 6 litraa minuutissa. Kuvassa 5.3.13. on esitetty yhden lataus-purkaussyklin lämpötilat. Akku latautuu 45 minuutissa ja purku kestää 23 minuuttia. Tosin purkuaikaa pidentää kylmähauteen hidas säätö, joten akun todellinen purkuaika jäänee huomattavasti tätäkin lyhyemmäksi.



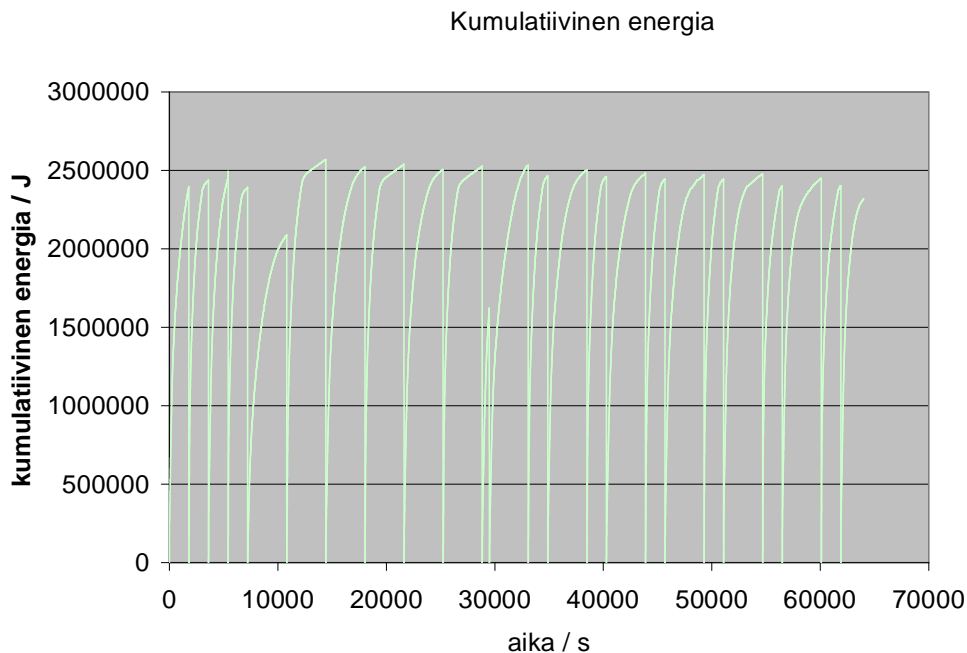
Kuva 5.3.13. Lämpöakun lataukseen ja purkuun käytetyn glykolin lämpötila ennen ja jälkeen lämpöakun ja lämpöakun sisällä. 1 h lataus ja purku 3 l/min.



Kuva 5.3.14. Toisen sukupolven lämpöakun lataus- ja purkutehot ajan ja jäähdytysnesteen virtauksen funktiona. Joka syklissä on ensin latauspiikki ja sitten purkupiikki.

Kuvassa 5.3.14. on esitetty testin lataus- ja purkaussyklien tehot ajan ja jäähdytysnesteen virtausnopeuden funktiona. Lämpöakusta saadaan aluksi suuri tehopiikki, kun akun sisältämä n. 2 litran kuuma tai kylmä nestetilavuus purkautuu, minkä jälkeen seuraa suolan kiteytymiseen tai sulamiseen liittyvä hitaampi vaihe. Ensimmäisten minuuttien huipputeho virtaamalla 6 l/min, mikä vastaa VW Caddystä mitattua virtausnopeutta, on 15 – 20 kW ja virtaamalla 3 l/min noin 10 kW. Lataus- ja purkutehot ovat mittauksessa samaa suuruusluokkaa, koska lämpötilaero säilyy vakiona.

Kuvasta 5.3.14 integroidut kumulatiiviset lataus- ja purkuenergiat on esitetty kuvassa 5.3.15. Lataus- ja purkuenergiat ovat yhtä suuret, koska nopeassa mittauksessa lämpöhäviöiden merkitys jää vähäiseksi. Akkuun saadaan varastoitua jäähdytysnesteen virtausnopeudesta tai purkuajasta riippumatta noin 2,5 MJ (= 690 Wh).



Kuva 5.3.15. Toisen sukupolven lämpöakun lataus- ja purkusyklien energiat. Joka syklistä ensin latausenergia ja sitten purettu energia.

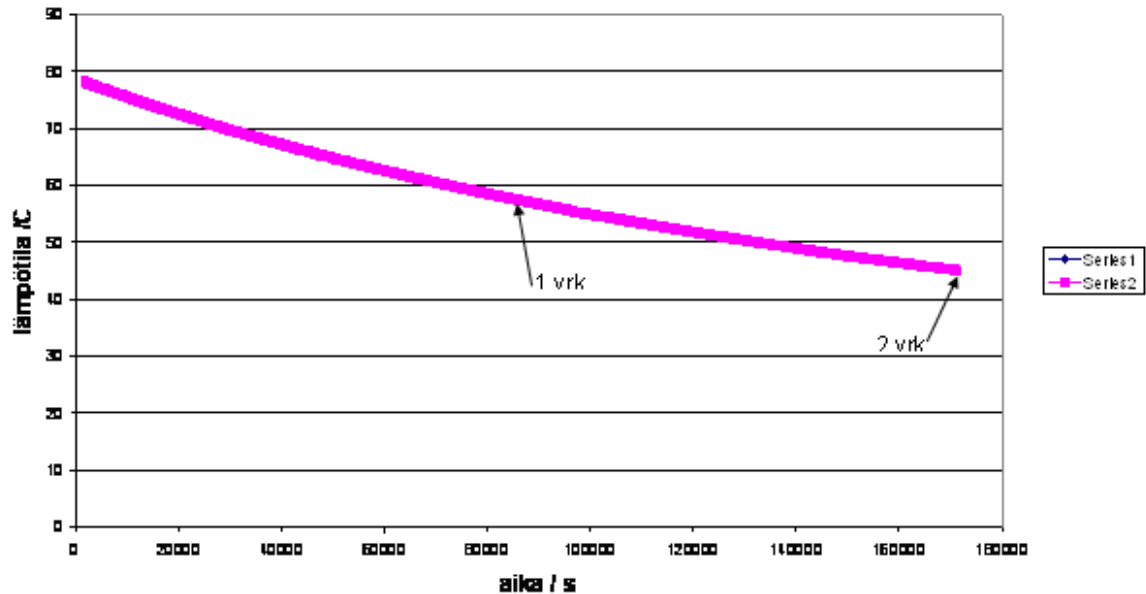
Mitattu energia vastaa hyvin taulukossa 5.3.3 esitettyä teoreettista energia sisältöä. Vertailun vuoksi 6 l nestetyypistä saataisiin varastoitua 470 Wh, jos siihen varastoitaisiin vain kuumaa jäähdytysnestettä samalla 83 asteen lämpötilaerolla.

Taulukko 5.3.3. Lämpöakun teoreettinen kapasiteetti 83 asteen lämpötilaerolla.

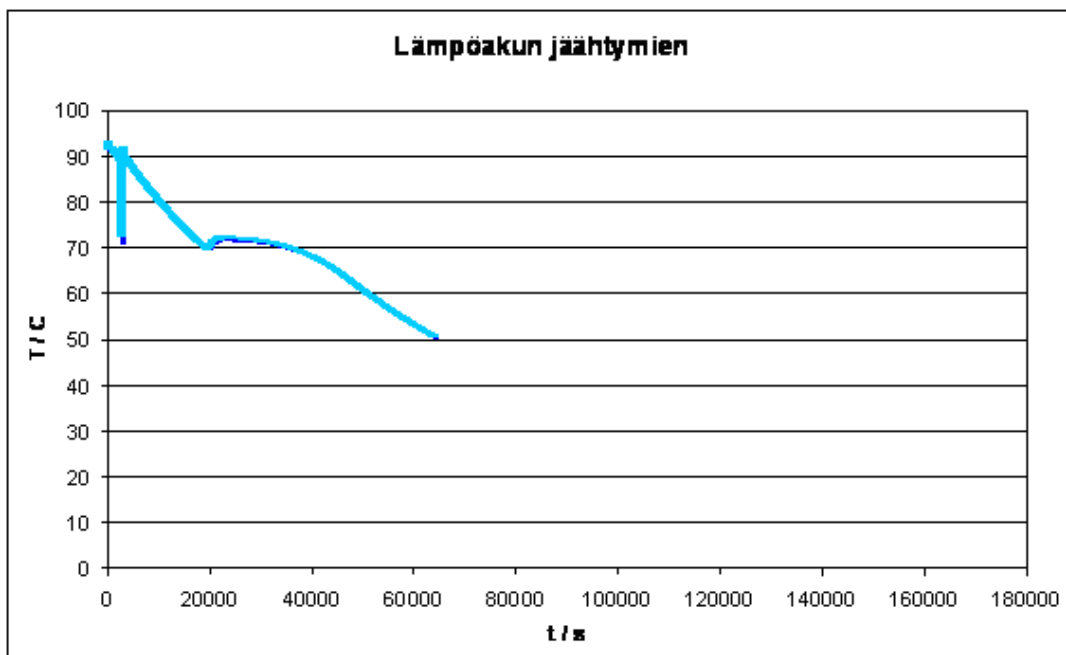
Komponentti	Massa	Lämpömäärä
	g	Wh
Suola	4032	314, latentti 139, tuntuva
Teräsputket	5285	61, tuntuva
Jäähdytysneste	2200	167, tuntuva
Nestetyypistä sisävaippa	1500	698, tuntuva
Yhteensä	13017	698

Nestetyppiastian kannen tiivistys tärinänkestäväksi osoittautui ongelmalliseksi, minkä takia kannen lämpöeristysten suhteen jouduttiin tekemään kompromissi. Kuvassa 5.3.16.a on esitetty vedellä täytetyn astian alkuperäinen eristystaso ja kuvassa 5.3.16.b toisen sukupolven lämpöakun eristystaso. Aikataulusyistä kenttäkokeet päätettiin kuitenkin tehdä tällä eristystasolla.

veden jäähtyminen devarissa



a)



b)

Kuva 5.3.16. a) Veden vapaa jäähtyminen nestetyppiastiassa, jonka kansi on hyvin eristetty ja b) lämpöakun vapaa jäähtyminen kun kansi on lukittu nestetiiviisti ja tärinänkestävästi.

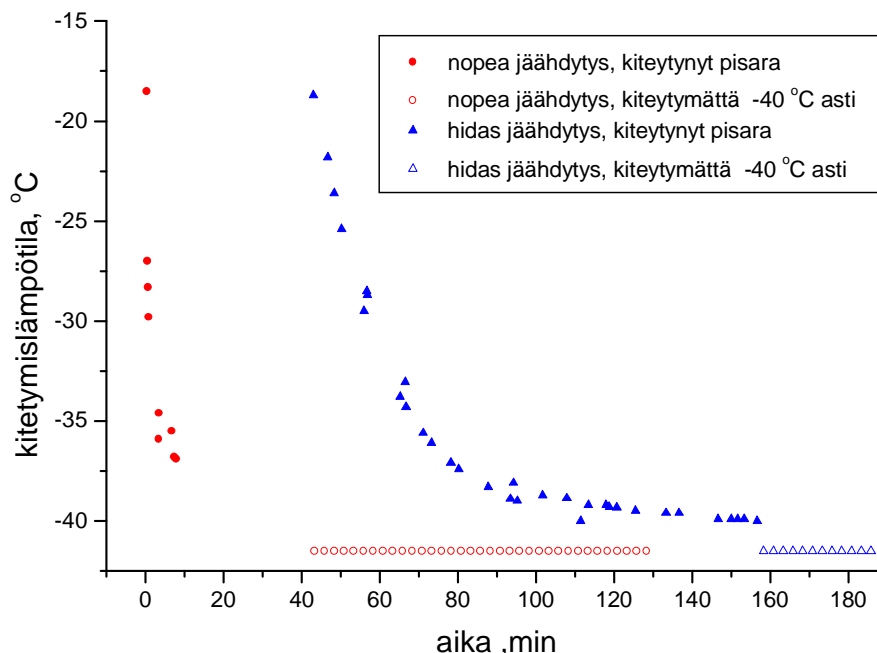
5.4 Alijäähtymisilmiön tutkimus

Tutkimuksen tässä osiossa selvitettiin TKK Energiatekniikan laitoksen Sovelletun termodynamiikan tutkimusryhmässä nesteiden alijäähtymiseen vaikuttavia tekijöitä lämmön pitkäaikaisvarastointisovellutuksia silmällä pitäen. Tuloksia on esitelty laajemmin ja yksityiskohtaisemmin lähteessä (Seppälä, 2008).

Nesteen kanssa kontaktissa olevat pinnat olivat pääasiallisesti metallipintoja niiden hyvän lämmönsiirto-ominaisuuksien takia. Faasimuutosnesteinä tutkittiin erilaisia suolahydraatteja sekä ksylitolia. Lisäksi tutkimuksen kohteena oli vesi, koska sillä pystytään tuottamaan alijäähtymisilmiöstä huomattavasti nopeammin mittaustuloksia kuin suolahydraateista.

5.4.1 Nesteiden alijäähtymisen vaikuttavia tekijöitä

Taulukkoon 5.4.1 on kerätty yhteen 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 metallilaatujen välillä. Jäähdytysnopeuden kasvattamisen lisäksi selkeästi natriumasetaattitrihydraatin (SAT) kykyä alijäähtyä (kuva 5.4.1).



Kuva 5.4.1. Jäähdytysnopeuden vaikutus natriumasetaattitrihydraatin alijäähtymiseen. Alumiinipinnalle asetettuja pisaroita on jäähdytetty kahdella eri suuruisella jäähdytysnopeudella. Kuvan jokainen piste (värillä täytetty) kuvaa yhden pisaran kitetymislämpötilaa ja hetkeä jäähdytyksen alusta lukien. Värillä täyttämättömät pisarat ovat jääneet kiteytymättä aina -40 °C lämpötilaan asti, jolloin koe on keskeytetty.

Taulukko 5.4.1. Nesteiden alijäähtymiseen vaikuttavia tekijöitä. SAT = natriumasetaatitrihydraatti, STP = natriumthiosulfaattipentahydraatti, CCD = kalsiumkloridi-dihydraatti, DSP = di-natriumfosfaattidodekahydraatti.

	vesi	SAT	DSP	STP	CCD	ksylitoli
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		+				
jähdytysnopeuden kasvattaminen suhteessa 10:1	+	++				
jähdytystehon 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), jäähdytystehon 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.

5.4.2 Alijäähtymistilan pitkäaikaissäilyvyys

Ksylimoli

Neljä sulaa 1.5 ml ksylimoli näytettä jäähdytettiin +22 °C lämpötilaan lasisissa koeputkissa. Kaikki kyseiset näytteet ovat tätä kirjoitettaessa säilyneet 12 kk alijäähtyneenä kiteytymättä.

Nesteiden säilyvyys alijäähtyneenä tunnetusti heikkenee kun näytekooko kasvaa. Tämän takia tutkittiin myös suurempaa, 200 g, näytekooko: yksi näytteistä sisälsi 5% metanolia, yksi 5% etanolia ja 0.2 % natriumdodekyylisulfaattia ja kahteen näytteeseen ei lisätty lisäaineita. Näytteet sulatettiin ja pidettiin 2 kuukautta lämpötilassa 22 °C. Näyte, joka sisälsi 5% metanolia, alkoi spontaanisti kitetyä yhden viikon jälkeen. Muut näytteet säilyivät yli kuukauden kiteytymättä, mutta kahden kuukauden jälkeen kaikki näytteet olivat kiteytyneet. Tulokset ovat ksylimolin alijäähtymisen säilyvyyden osalta vain suuntaa antavia, sillä tilastollisesti luotettavien tulosten tuottamiseksi olisi näytemäärän mieluiten oltava useita satoja.

Natriumasetatitrihydraatti

Natriumasetatitrihydraatista valmistettiin 10 ml näytteitä borosilikaatti-lasiastioihin ja sulan näytteen annettiin jäähtyä n. 23 °C lämpötilaan. Tässä tapauksessa neste on 35 °C alijäähtyneessä tilassa. Näytteiden annettiin olla häiriöttömässä tilassa ja niistä laskettiin aika-ajoin itsestään kiteytyneiden näytteiden osuus. Veden lisääminen vaikuttaa seoksen tasapainofaasimuutoslämpötilaan, jolloin seosten alijäähtymisaste on erisuuruinen eri lisäveden määrillä. Faasien erottumista estäviä kemikaaleja ei käytetty näissä kokeissa.

Taulukossa 5.4.2 on esitetty eri seosten säilyminen alijäähtyneessä. 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: 20% vesimäärällä kaikki tutkittavat näytteet säilyivät vuoden alijäähtyneenä ja vasta 1½ vuoden kohdalla havaittiin yhden näytteen kiteytyneen itsestään.

Taulukko 5.4.2. Natriumasetaattitrihydraatin (10 ml) säilyminen alijäähtyneenä nesteinä 23 °C lämpötilassa borosilikaatti-lasiastioissa. Faasien erottumista estäviä kemikaaleja yms. ei ole käytetty.

SAT osuus massa-%	näytteitä		näytteistä säilynyt kiteytymättä			
	kpl	1 vrk	1vko	12kk	20kk	24 kk
100 %	15	30%	0%			
90 %	28	96%	89%			
80 %	23	96 %	96%			
80 %	6	100%	100%	100%	83%	83%
70 %	3	100%	100%			
60 %	11	100%				
50 %	4	100%	100%			
100% seos alumiini- lastuissa	2	50%				
100% seos rosteri- lastuissa	1	100%				
80% seos alumiini – lastuissa	6	100%				
80% seos rosteri- lastuissa	6	83%				

Kooltaan 10 ml 80% ja 90% SAT-vesi-seoksia laitettiin borosilikaatti-lasiastioihin –5 °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 5.4.3 esitettyjen tulosten perusteella nähdään, että SAT sietää merkittävän suurta alijäähtymistä, jolloin sen sovellutuspotentiaali kylmissä olosuhteissa on hyvä.

Taulukko 5.4.3. Natriumasetaattitrihydraatin säilyminen alijäähtyneenä nesteinä pakkasella borosilikaatti-lasiastioissa. Näytteet olivat ensin viikon -5 °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 °C	-10 °C	-15 °C	-20 °C	-25 °C
90	8	100	100	100	88	38
80	10	100	100	100	90	80

5.4.3 Kiteytymisrintaman etenemisnopeus

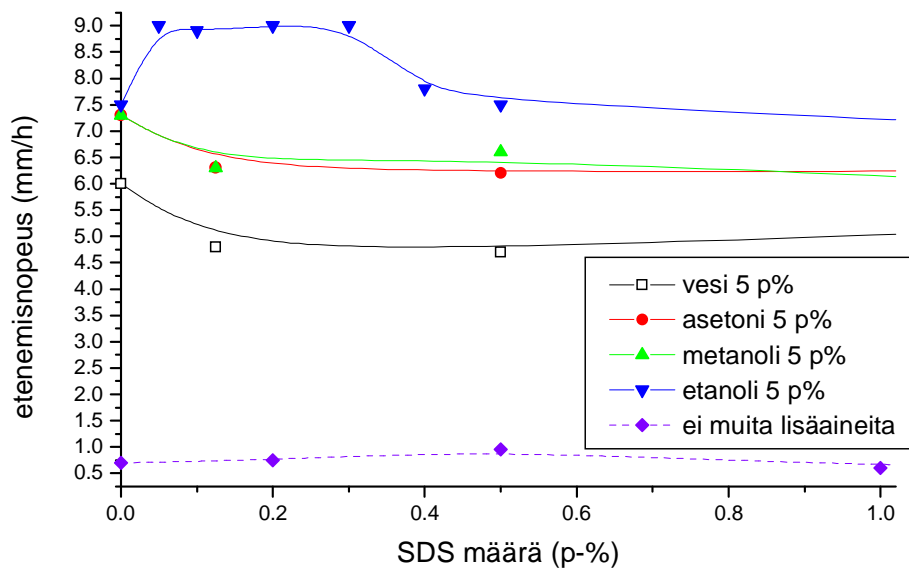
Mikäli lämpö halutaan vapauttavaksi nopeasti alijäähtyneestä nesteestä, on kiteytymisrintaman kyettävä etenemään nopeasti alijäähtyneen nesteen sisällä.

Ksylitoli

Ksylitolin sulamislämpötila on n. 95 °C . Ksylitolin todettiin omaavan erinomaiset alijäähtymisominaisuudet, mutta sen käyttöä lämpövarastona rajoittaa sen hidas kiteytymisnopeus. Tämän takia ksylitolin alijäähtymistutkimus keskittyi lähinnä selvittämään miten erilaiset lisäaineet vaikuttavat ksylitolin kiteytymisnopeuteen, kun kiteytyminen käynnistetään alijäähtyneestä tilasta.

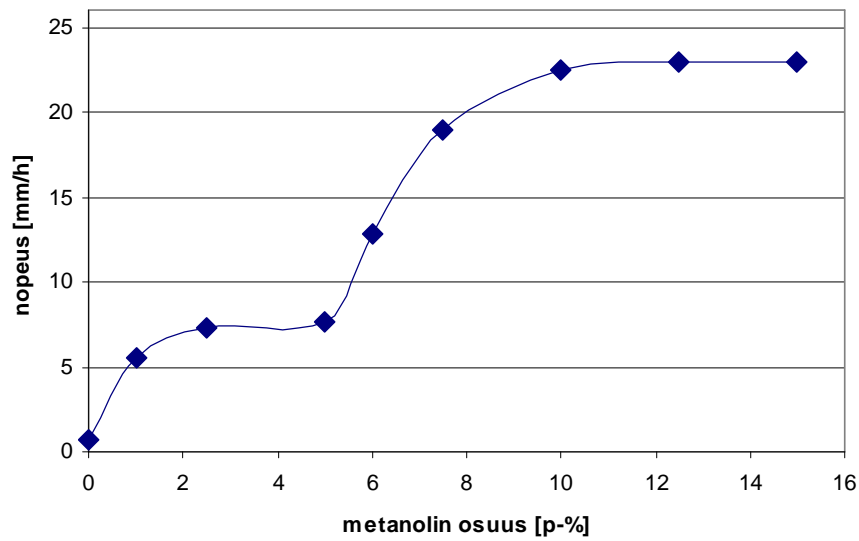
Kokeisiin valittiin hyvin erilaisia lisäaineita, mutta pääsääntöisesti etsittiin yhdisteitä jotka vähentäisivät ksylitolin neste- ja kiinteän faasin välistä pintajännitystä sekä nestemäisen ksylitolin viskositeettia. Ksylitoli-näytteet asetettiin lasisiin koeputkiin, joissa sekä sulatus että alijäähtytys tapahtui. Kiteytyminen käynnistettiin ksylitolikiteillä. Seuraavassa esitetään tutkimuksen päätuloksia.

Puhtaan ksylitolin kiteytymisrintama etenee 22 °C lämpötilassa noin 0.7 mm/h . Lisäämällä ksylitoliin 5 p% metanolia, etanolia tai asetonia kasvaa rintamanopeus tässä lämpötilassa noin 10-kertaiset puhtaaseen ksylitoliin nähden. Myös vesi toimii hyvin nopeuden lisääjänä. Näihin 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 5.4.2). Metanoliin, asetoniin tai veteen yhdistettynä SDS hidasti nopeutta.



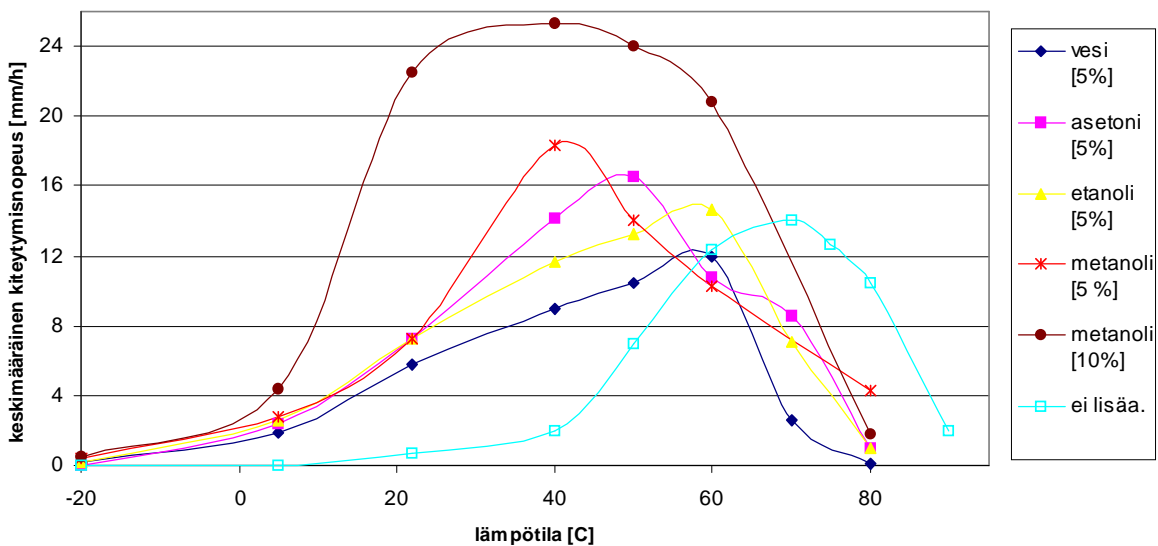
Kuva 5.4.2. Natriumdodekyylisulfaatin (SDS) vaikutus kiteytymisnopeuteen, kun muiden lisäaineiden osuus 5 p-%. $T_{\text{sula}} = 22 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Kuvassa 5.4.3 esitetään 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 etene 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 5.4.3. Metanolin osuuden vaikutus kiteytymisrintaman nopeuteen. $T_{\text{sula}} = 22 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Lämpötilan ja alijäähtymisasteen vaikutusta kiteytymisrintaman nopeuteen tutkittiin asettamalla näyteputket erilämpöisiin lämpöhauteisiin. Kuvassa 5.4.4 on esitetty tulokset. Nopeudelle esiintyy aina 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.



Kuva 5.4.4. Ksylitolin kiteytymisnopeus eri lämpötiloissa.

Natriumasetaatitrihydraatti

Lämpötilassa $22 \text{ }^{\circ}\text{C}$ SAT kiteytymisrintaman nopeudeksi mitattiin 0.5 cm/s . Lämmönvaihdinmittauksissa havaittiin nopeuden vaihtelevan välillä $0.2 \dots 0.6 \text{ cm/s}$, kun

kiteytymisen käynnistymislämpötila vaihteli välillä 40 °C...12 °C. Faasieneroitumista ehkäisevällä CMC:lla oli vain vähäinen vaikutus SAT:n kiteytymisnopeuteen. Matalammilla alijäähtymisasteilla kiteytyminen ei etene yhtenäisenä rintamana vaan nesteeseen syntyy aluksi äkillisesti joko tasomaisia tai puikkomaisia kiteytyneitä alueita (dendriittejä).

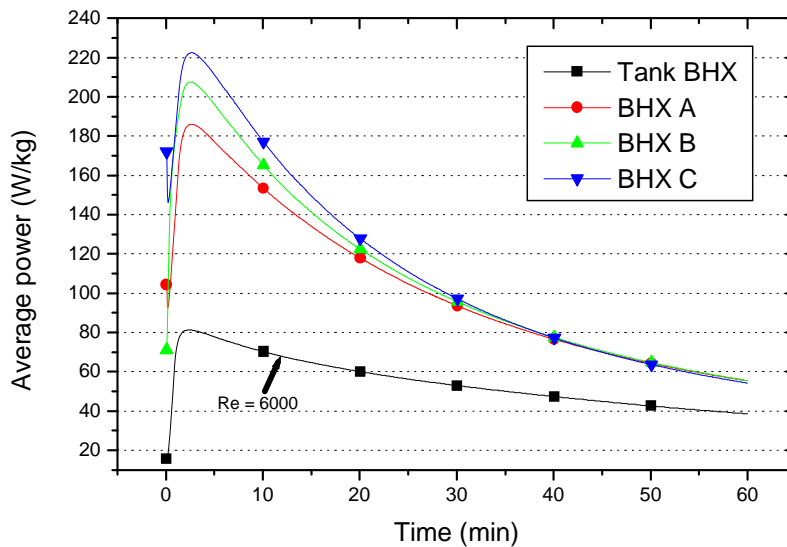
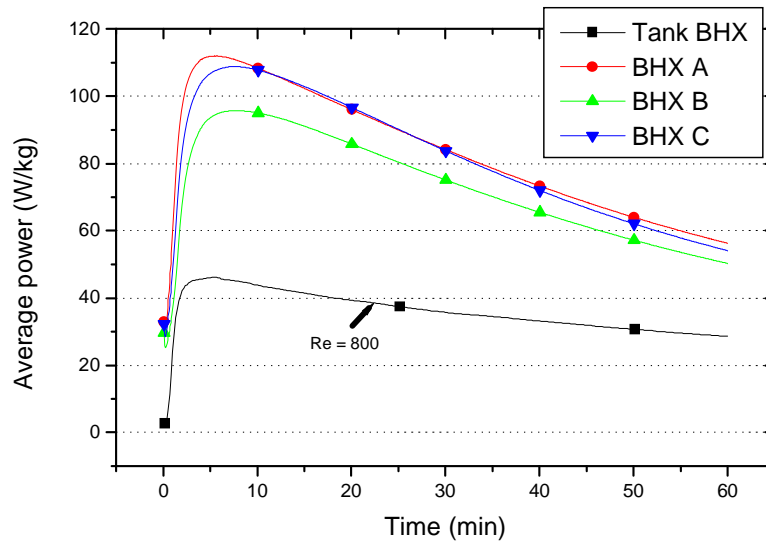
Voimakkaasti alijäähtyneillä pisaroilla havaittiin mielenkiintoinen ilmiö. Nopeus oli kiteytymisen käynnistyessä hyvin hidasta ja sitten se kiihtyi äkillisesti noin 100-kertaiseksi. Tämä ilmiö on selvimmin näkyvillä lähellä -40 °C:een jäähtyneillä pisaroilla. Kyse voi olla vesi- ja suolamolekyylien vuorovaikutukseen 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 muuttumaan.

5.4.4 Faasien erottuminen alijäähtyneessä natriumasetaattitrihydraatissa

Alijäähtymisasteen lisäämisen todettiin kiihdyttävän SAT:n faasien haitallista erottumista, mikäli faasieneroitumista ehkäiseviä yhdisteitä ei käytetä. Kirjallisuudessa esitetystä (Sandnes, 2006) 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 perättävissä toistokokeissa.

5.4.5 Lämmön varastointi alijäähtyneeseen suolahydraattiin ja varastoidun lämmön purku harjalämmönvaihtimella

Faasimuutoslämpö on purettavissa kohtalaisella teholla tällä lämmönvaihtimella (kuva 5.4.5), 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 geometrinen tekijöiden vaikutus tulisi PCM materiaalien osalta tulisi vielä varmistaa. Lisäksi lämmönvaihtimessa havaittiin kaasukuplien kehittymistä (kuva 5.4.6), millä voi olla myös vaikutusta alijäähtymiseen. Alijäähtymisilmiöön voi sisältyä myös jokin tärkeä tekijä, joka ei tämän tutkimuksen puitteissa paljastunut.



Kuva 5.4.5. Keskimääräinen siirtynyt lämmönsiirtoteho (aikavälillä 0...t) SAT massaa kohti. Vapautunut lämpöenergia aikavälillä 0...t saadaan kertomalla pystyaskelin keskiteho vaaka-akselin 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 $Re = 6000$.

SAT:n kiteytymisen käynnistyminen alijäähtyneessä tilasta lämmönvaihtimen sisällä videoitiin. Tämä reaaliaikainen video on katsottavissa osoitteessa: <http://www.termo.hut.fi/research/faasimuutos/kiteytyminen.html>

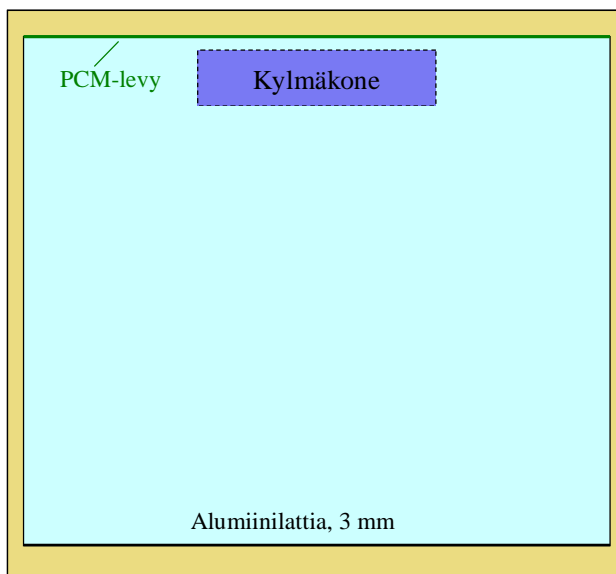


Kuva 5.4.6. Lämmönvaihdin pinoille nestemäiseen SAT:iin syntyviä kaasukuplia.

5.5 Matemaattinen mallinnus

5.5.1 Elintarvikkeiden viileäkuljetukset

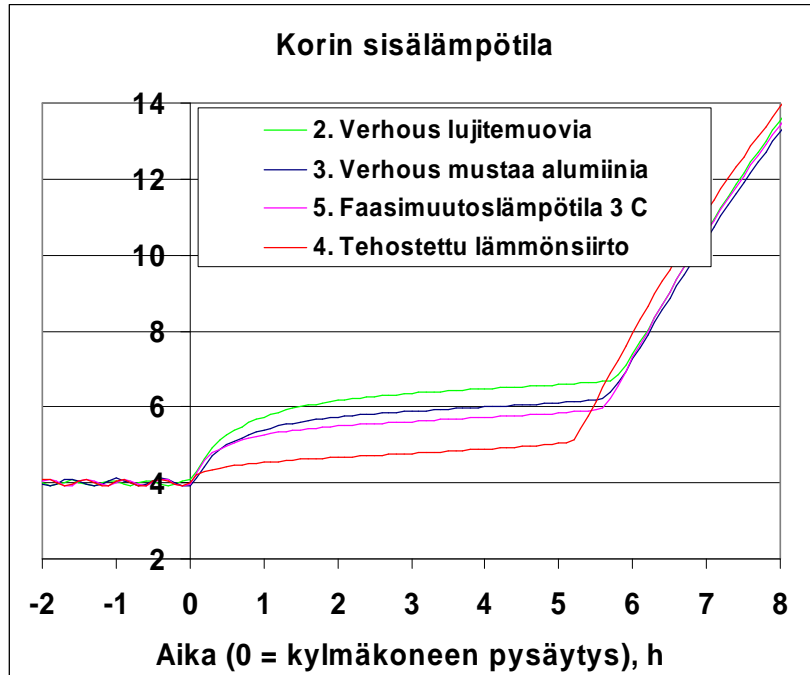
Projektin aluksi selvitettiin laskennallisesti onko mahdollista pitää kylmäkuljetusauton kuormatila kylmänä $+30\text{ °C}$ ulkolämpötilassa kattoon sijoitetulla kylmäakulla. Laskentaan käytettiin VTT-Talo-mallia (Tuomaala, 2002) ja kuvassa 5.5.1 esitettyä korirakennetta. Faasimuutosmateriaalin olomuoto muuttui ideaalisesti joko lämpötilassa $+2\text{ °C}$ tai $+3\text{ °C}$



- Leveys ja korkeus 2,5 m
- Pituus 9 m
- 5 mm PCM-levy katossa eristeen ja sisäverhouksen välissä, 84 kg
- Lattialla 3 mm alumiini
- Muut sisä- ja ulkopinnat 2,7 mm lujitemuovia (0,15 W/mK)
- Eristepaksuudet
 - Etuseinä 95 mm
 - Takaseinä 75 mm
 - Sivuseinät 55 mm
 - Lattia 125 mm
 - Katto 90 mm (95 mm jos ei PCM:ää)
- Polyuretaanieristeen tehollinen lämmönjohtavuus 0,0328 W/mK ottaa huomioon kylmäsilat
- Korin U-arvo 0,38 W/m²K
- Laskennassa pintojen emissiviteetti 0,9 paitsi lattian 0,4
- Kylmäkoneen höyrystimen koko 960x690x210 mm ja massa 20 kg

Kuva 5.5.1. Kylmäkorin leikkaus ja rakenne kylmäkoneen kohdalta.

Koko katon peittävällä 5 mm faasimuutoslevyllä on laskelmien mukaan mahdollista pitää sisälämpötila alueella $4 \dots 6\text{ °C}$ noin viiden tunnin ajan kuten kuvasta 5.5.2 nähdään.

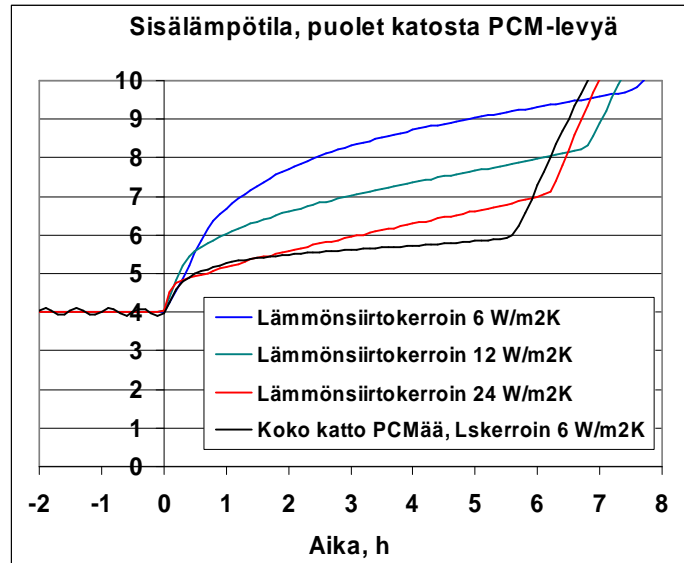


Kuva 5.5.2. Sisälämpötilan nousu kylmäkoneen pysäytyksen jälkeen. Faasimuutoslämpötila on 2 °C paitsi tilanteessa 5, jossa se on 3 °C. Kahdessa alimmassa käyrässä (4 ja 5) konvektiolämmönsiirto on tehostettua ja sisäverhous mustaa alumiinia.

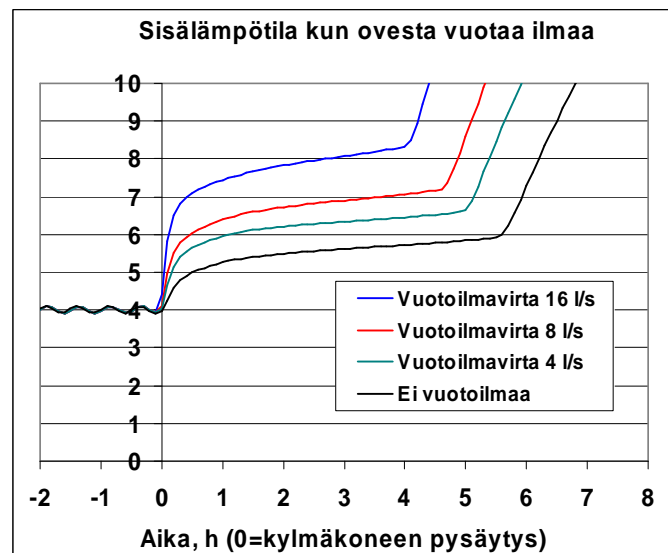
Lämmönsiirron pullonkaulaksi todettiin lämmön siirtyminen sisätilasta PCM-levvyyn. Kuvasta havaitaan, että sisälämpötila laskee noin asteella kun konvektiivista lämmönsiirtokerrointa kasvatetaan vapaan konvektion arvosta 3 W/m²K arvoon 6 W/m²K esimerkiksi höyrystimen puhaltimella. Lämpösteily kattoon muista korin sisäpinoista todettiin merkittäväksi, joten kirkkaita pintoja on syytä välttää. Lämmön johtuminen 5 mm PCM-levvyssä ei ole merkittävä lämmönvastus, vaikka sen lämmönjohtavuus oli vain 0,25 W/mK. Latausaikaa ei varsinaisesti laskettu mutta sen ennakoitiin olevan hieman purkuaikaa pidempi samoilla lämpötilaeroilla materiaalin ja ilman välillä. Esimerkiksi kuvan 5.5.2 tilanteessa 5 saataisiin noin 6 tunnin latausaika 0 °C sisälämpötilalla.

Kesätilanteen lisäksi laskettiin PCM-akun toiminta myös talvella lämmitystilanteessa, kun ulkolämpötila on -30°C ja sisälämpötila ei saa laskea pakkasen puolelle. Talvitilanne on akun kannalta hieman kesätilannetta vaativampi koska lämpötilaero ulos on suurempi ja sisätilaan muodostuva ilman lämpötilakerrostuma laskee lämpötilaa tilan alaosassa.

Vain puolet kattoa peittävällä PCM-levyllä on vaikeampi pitää sisälämpötilaa riittävän matalana, kuva 5.5.3. Samoin vuotoilmanvaihto takaovien kautta nopeuttaa selvästi sisälämpötilan nousua.



Kuva 5.5.3. Sisälämpötilan nousu kylmäkoneen pysäytyksen jälkeen, kun vain puolet katosta on PCM-levyä. Faasimuutoslämpötila on 3 °C. Levyn puolitusta voidaan osittain kompensoida lämmönsiirtokerrointa kasvattamalla, esim. voimakkaalla ilmavirtauksella.

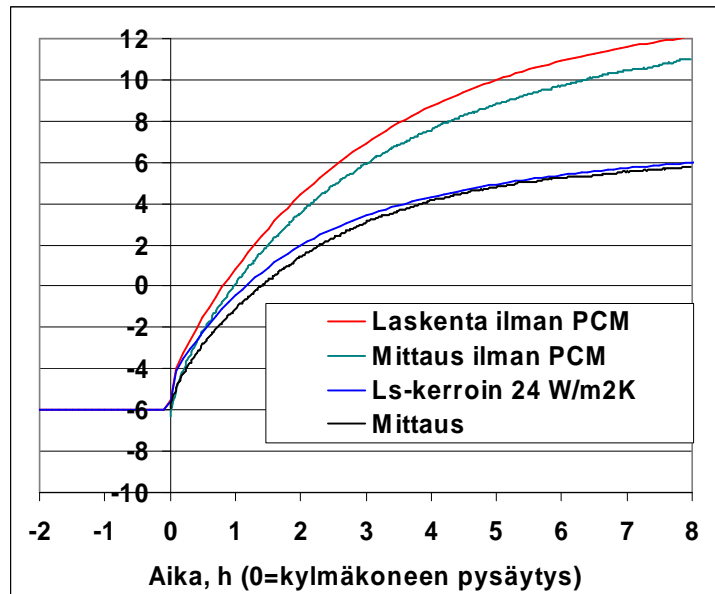


Kuva 5.5.4. Sisälämpötilan nousu kylmäkoneen pysäytyksen jälkeen eri vuotoilmavirroilla. Suurin ilmavirta 16 l/s vastaa noin 50% lisäystä johtumislämpöhäviöihin ja noin 25 mm leveää takaoven korkuista aukkoa. Faasimuutoslämpötila on 3 °C ja lämmönsiirtokerroin 6 W/m²K.

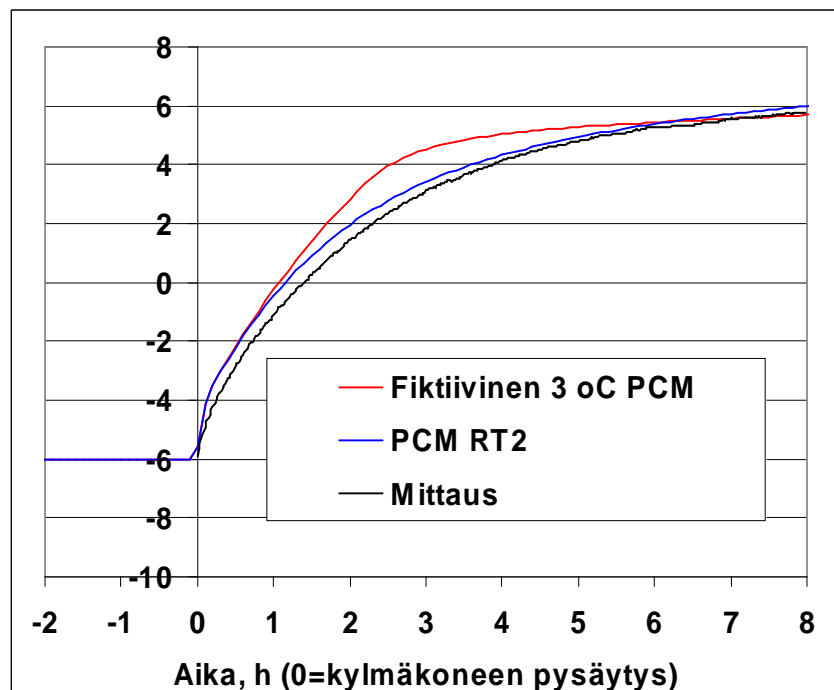
Laskentamallin todentamista varten sillä laskettiin myös Lumikko Oy:n testikopissa mitattu tilanne, joka on selostettu luvussa 5.3. Kuvassa 5.5.5 on verrattu sisälämpötilaa purkuvaiheessa. Yhtäpitävyys on hyvä kun lämmönsiirtokertoimenä käytetään arvoa 24 W/m²K mikä vastaa jo varsin voimakasta ilman puhallusta. Samassa kuvassa on esitetty lisäksi mittaus, jossa faasimuutosmateriaalia ei ollut. Tässäkin yhtäpitävyys on hyvä ottaen huomioon sen, että siinä kopin sisäisen lämpökapasiteetin mahdolliset arviointivirheet korostuvat.

Kuvassa 5.5.6 on vielä laskettu testikopin lämpötilan nousu fiktiivisellä 3°C faasimuutosmateriaalilla, jota käytettiin edellä kuormatilan laskentaan. Nähdään, että purkuvaiheessa parafiini RT2 antaa jopa hieman matalamman sisälämpötilan kuin 3°C materiaali. Siten parafiinilla RT2 saataisiin täysmittakaavan kuormatilan purkutilanteessa

lähelle samoja tuloksia kuin edellä on laskettu 3°C materiaalia käyttäen. Mutta latausvaihe on RT2:lla oleellisesti haasteellisempi ja vaatii matalamman ilman lämpötilan, koska osa kiteytymisestä tapahtuu vasta pakkasen puolella, kappale 5.3.2.



Kuva 5.5.5. Sisälämpötila ($^{\circ}\text{C}$) Lumikko Oy:n testikopissa ilman faasimuutosmateriaalia (ylemmät käyrät) ja faasimuutosmateriaalin kanssa (alemmat käyrät). Laskennassa on käytetty lämmönsiirtokerrointa $6 \text{ W/m}^2\text{K}$ ja parafiinin RT2 sulamiskäyrän ominaisuuksia (kuva 5.1.1). Huom! Tämän mittauksen perusteella ei pidä verrata sitä mikä merkitys faasimuutosmateriaalilla on todellisen kuormatilan sisälämpötilan nousuun koska ulkolämpötila on koppimittauksessa keinotekoisena matala 10°C .

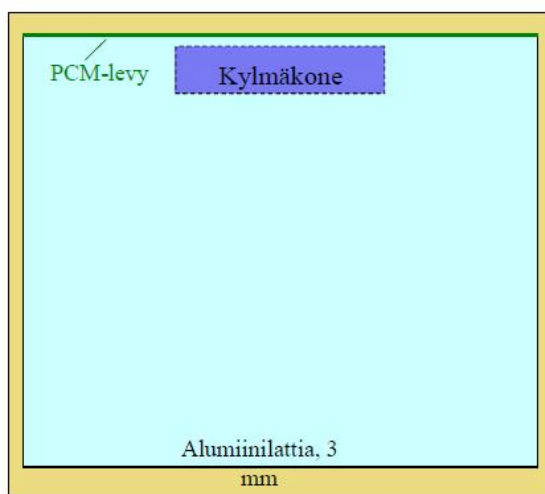


Kuva 5.5.6. Sisälämpötilan nousun vertailu Lumikko Oy:n testikopissa kun faasimuutosmateriaalina käytetään parafiinia RT2 tai fiktiivistä 3°C faasimuutosmateriaalia.

5.5.2 Elintarvikkeiden pakastekuljetukset

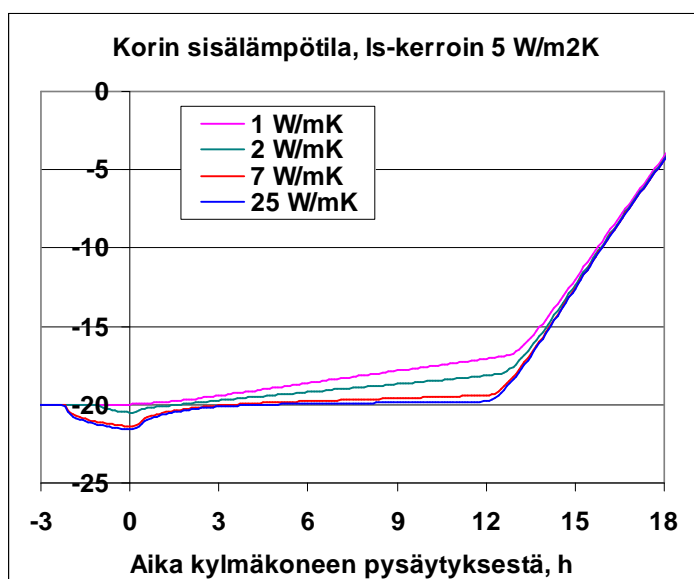
Aluksi laskettiin VTT-Talo-mallilla onko mahdollista pitää jäätelöauton, kuva 5.5.7 kuormatila kylmänä katossa olevalla levymäisellä kylmäakulla ulkolämpötilassa 30 °C. Faasimuutosaineena on 120 kg suolaa, jonka faasimuutoslämpö on 204 J/kg. Levyn pinta-ala 3,5 m² peittää 72 % katosta ja levypaksuus on 50 mm. Korirakenteen lämpöeristyksen tasoa kuvaa lämpöhäviö 10,3 W astetta kohti. Kuvassa 5.5.8 on laskettu sisälämpötila erilaisilla PCM:n lämmönjohtavuuksilla, jotka voidaan saada aikaan esimerkiksi grafiittiseostuksella. Kuvan tapauksessa lämmönjohtavuudella ei ole suurta merkitystä koska lämmönsiirto katosta tapahtuu vapaalla konvektiolla ja säteilyllä, joten pintalämmönsiirrosta tulee helposti lämmönsiirron pullonkaula.

Jäätelöauton korin leikkaus



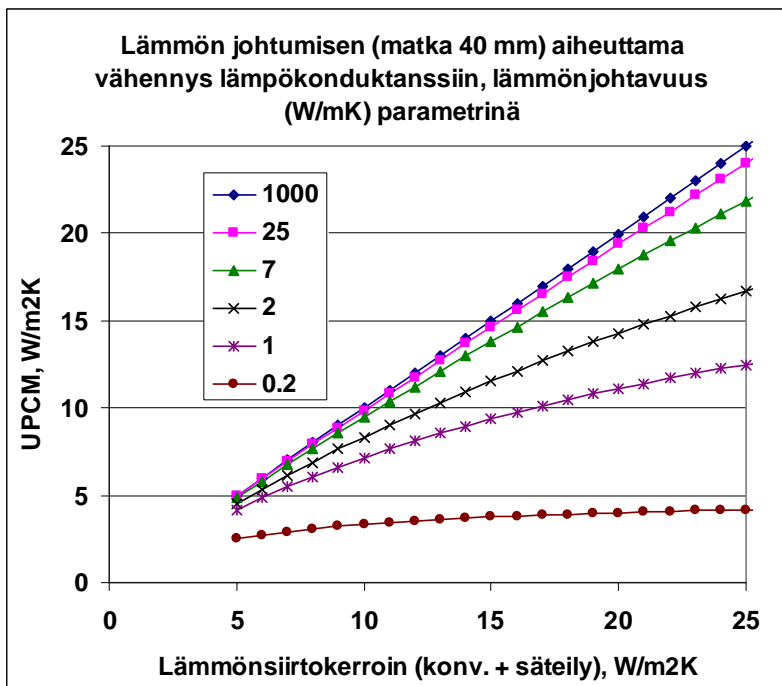
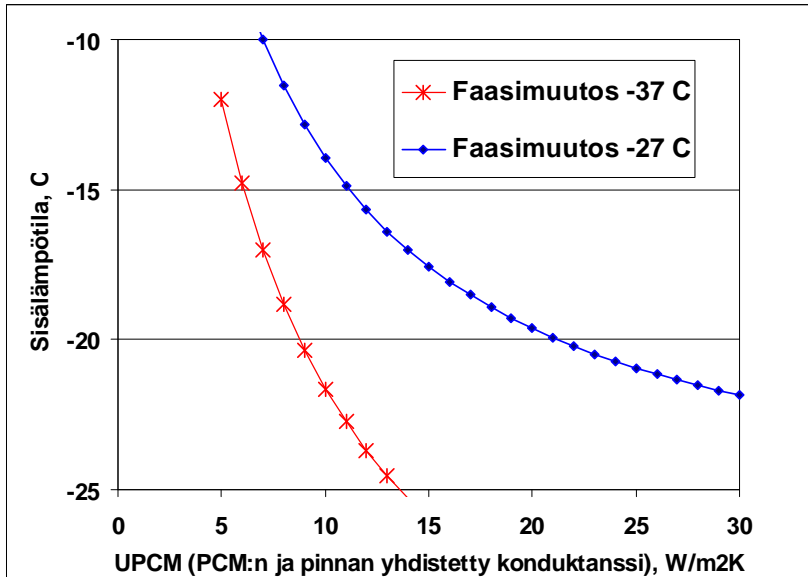
- Ulkoleveys 1,9 m, korkeus 2,2 m ja pituus 2,9 m.
- Lattialla 3 mm alumiini, PCM:n päällä 2,7 mm musta alumiini
- Muut sisä- ja ulkopinnat 2,7 mm lujitemuovia (0,15 W/mK)
- Eristepaksuudet
 - Etuseinä 85 mm
 - Takaseinä 85 mm
 - Sivuseinät 60 mm
 - Lattia 100 mm
 - Katto 95 mm
- Polyuretaanieristeen tehollinen lämmönjohtavuus 0,0328 W/mK ottaa huomioon kylmäsillat
- Korin U-arvo 0,4 W/m²K
- Korin lämpöhäviö 50 asteen lämpötilaerolla 517 W

Kuva 5.5.7. Jäätelöauton laskenta VTT-Talo-mallilla.



Kuva 5.5.8. Sisälämpötila pakastekuljetuksessa kun faasimuutoslämpötila on -37 °C ja lämmönsiirto kattoon sijoitetusta faasimuutoslevystä tapahtuu vapaasti (konvektion lämmönsiirtokerroin 5 W/m²K ja säteilyn noin 4 W/m²K). Levyn lämmönjohtavuus on parametrinä.

Purkutilanne on niin hidas, että sen lämmönsiirto voidaan laskea varsin tarkkaan jatkuvuustilassa. Tätä varten tehtiin taulukkolaskentamalli, jonka tuloksia on kuvassa 5.5.9. Tästä voidaan lukea edellisen kuvan sisälämpötilat siinä vaiheessa kun faasimuutosmateriaali on lähes kokonaan sulanut.

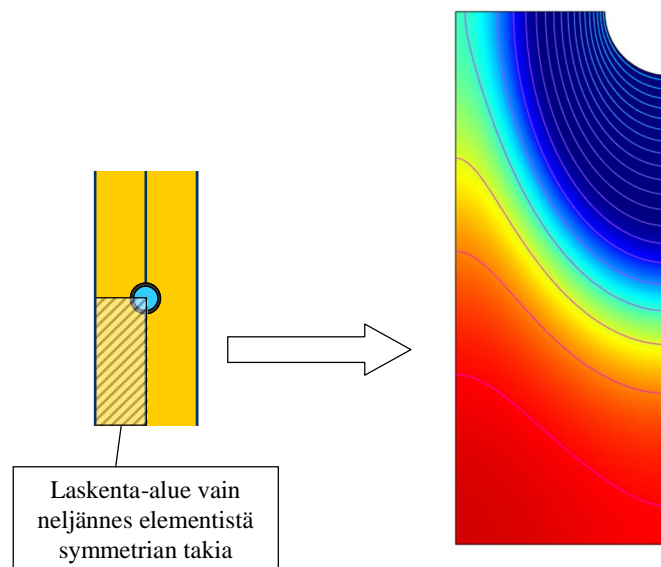


Kuva 5.5.9. Esimerkki sisälämpötilasta pakastekuljetuksessa kun faasimuutoslämpötilaa, lämmönsiirtokerrointa sekä PCM:n lämmönjohtavuutta muutetaan. Ensin luetaan alakuvasta UPCM-arvo, jota käytetään ylemmässä kuvassa. Jatkuvuustilan malli, PCM:n ala 3,5 m² ja korin lämpöhäviö 10,3 W/K.

Levyn kiteyttämisenopeuden laskennasta Comsol Multiphysics-mallilla on esimerkki kuvassa 5.5.10. Eri tilanteiden tuloksista todettiin, että isotrooppisella materiaalilla kiteytymisaika on

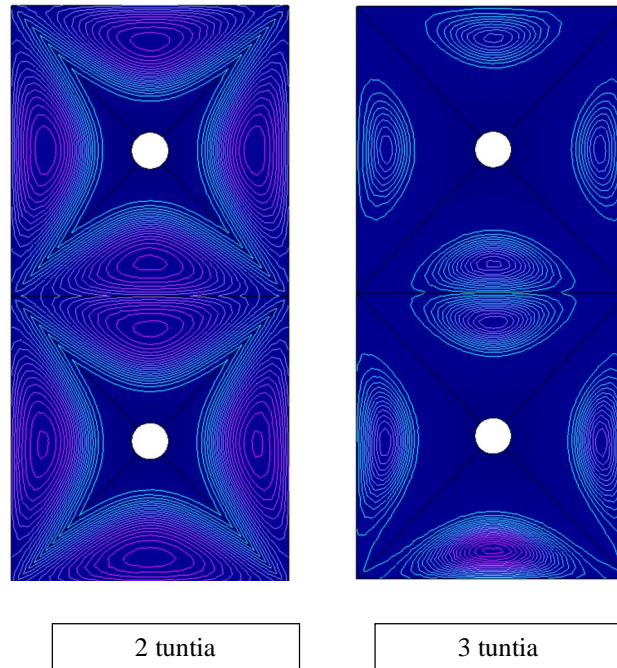
- kääntäen verrannollinen lämmönjohtavuuteen
- kääntäen verrannollinen putken ja faasimuutoslämpötilan eroon
- verrannollinen materiaali-paksuuden toiseen potenssiin

Edellä olevat säännöt edellyttävät, että putken lämpötila on vakio tai lämmönsiirtokerroin kylmäaineesta riittävän suuri. Esimerkiksi lämmönjohtavuudella 1 W/mK lämmönsiirtokerroin 3500 W/m²K on tässä mielessä jo riittävän suuri.



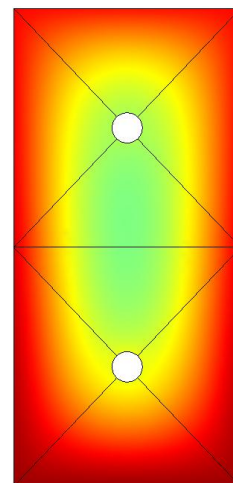
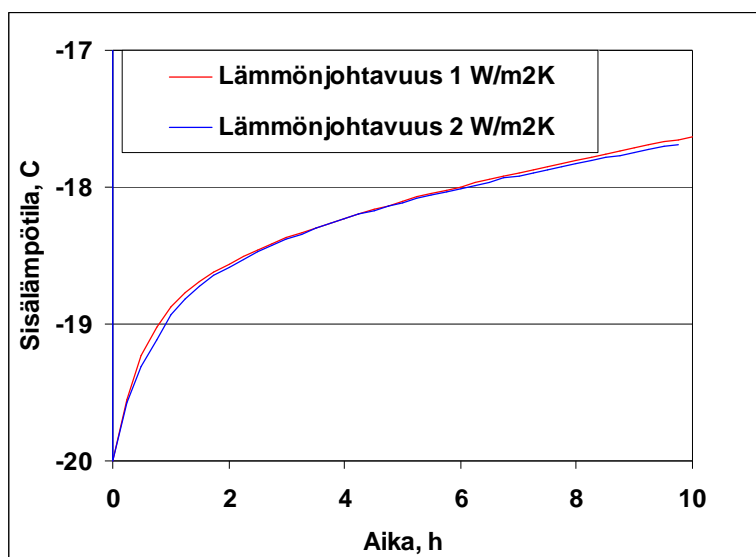
Kuva 5.5.10. Esimerkki epäisotrooppisen (lämmönjohtavuus pystysuunnassa 25 ja vaakasuunnassa 7 W/mK) 50 mm paksun PCM-levyn kiteyttämistä levyn keskellä olevalla kylmäaineputkella, putken lämpötila -38 °C ja faasimuutoslämpötila -38 °C. Kuvasta näkyy tilanne 10 minuutin kuluttua jäähtymisen aloituksesta, lämpötilakäyrät ovat 0,186 °C välein. Kiteytyminen kestää 30 minuuttia.

Levymäisen PCM:n lisäksi tutkittiin PCM-palkin lämpöteknistä toimivuutta jäätelöauton katossa. Kuvassa 5.5.11 palkin sisällä on kaksi höyrystinputkea ja alumiiniristikko parantamassa johtumislämmönsiirtoa. Kiteytys kestää ristikkoputkella alle 3,8 tuntia kun se kestää ilman ristikoita 13 tuntia. Toinen vaihtoehto ristikoiden sijaan on parantaa PCM:n lämmönjohtavuutta: lämmönjohtavuudella 2 W/mK kiteytysaika lyhenee 6 tuntiin.



Kuva 5.5.11. Esimerkki alumiiniristikkorakenteisen PCM-palkin (46 x 96 mm) kiteytymisestä, joka kestää 3,8 tuntia. Faasimuutoslämpötila on -33 °C ja faasimuutoslämpö 200 kJ/kg , lämmönjohtavuus 1 W/mK , höyrystinputken lämpötila on -40 °C ja lämmönsiirtokerroin $1000\text{ W/m}^2\text{K}$.

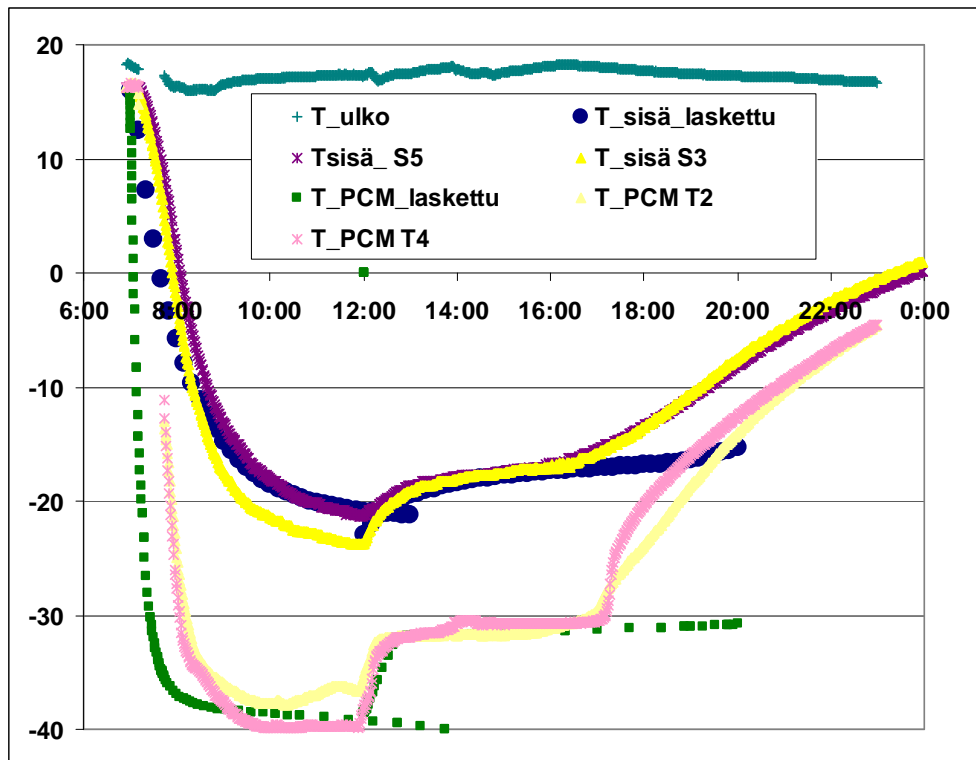
Kuvassa 5.5.12 on laskettu purkuvaiheen lämpötiloja jäätelöautossa kahdella lämmönjohtavuuden arvolla mutta lämmönjohtavuudella ei näytä olevan vaikutusta jäätelöauton sisälämpötilaan koska sulaminen on hidasta. Tässäkin tapauksessa lämmönsiirto PCM:stä sisäilmaan on lämmönsiirron pullonkaula purkuvaiheessa. Vapaan konvektion lämmönsiirto riittää pitämään jäätelöauton sisälämpötilan -20 asteessa, jos kuormatilassa ei ole ilmanvaihtoa. Jos ilma vaihtuu 1 vaihtoa tunnissa kuten kuvassa 5.5.12 se nostaa sisälämpötilan yli -18 °C kuuden purkamisen tunnin jälkeen.



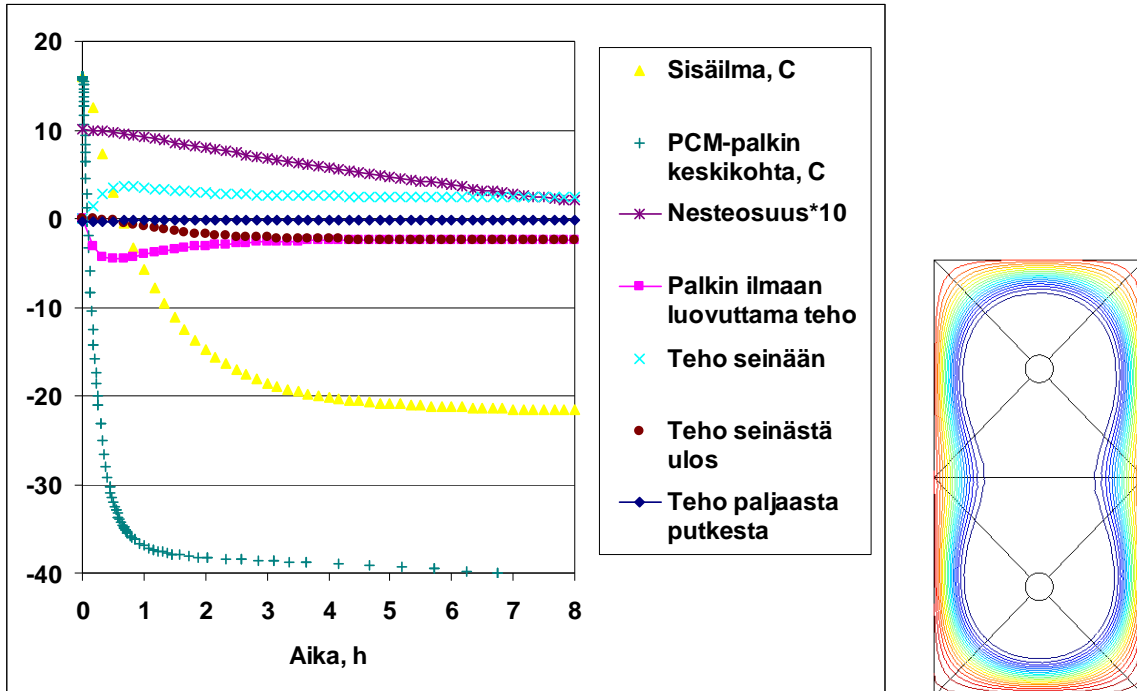
Kuva 5.5.12. Jäätelöauton sisälämpötila purkutilanteessa kun vapaan konvektion lämmönsiirtokerroin on $4\text{ W/m}^2\text{K}$, palkin yläreunalla $2\text{ W/m}^2\text{K}$. PCM-palkkien (yhteensä 35 m) sulaminen kestää 14,5 tuntia, värikuvan tilanteessa purku on kestänyt 10 tuntia. Kuormatilan ilmanvaihto on 1 vaihtoa tunnissa.

Myös prototyypipalkkien mittaustilanne Lumikko Oy:n testilaatikossa (kuvat 4.5.2) laskettiin. Kuvassa 5.5.13 on vertailu mittaustuloksiin, jotka on esitetty jo aikaisemmin kuvassa 5.3.6. Yhtäpitävyys lämpötilojen osalta näyttää kohtuulliselta. Laskennassa ei otettu aluksi huomioon alijäähtymistä, koska alijäähtyminen oli vähäistä pakastimessa tehdyissä jäähdytyskokeissa (kuva 5.3.3). Alijäähtyminen oli kuitenkin suuri (6-8 astetta) Lumikko Oy:n kokeissa, joissa kiteytys tapahtui palkkien sisällä virtaavalla kylmäaineella ja siksi alijäähtyminen on otettu tässä esitetyissä tuloksissa huomioon. Sekä laskennan lataus- että purkuvaiheen perusteella näyttää siltä, että kiteytyminen ei ole mennyt latausvaiheessa täysin loppuun. Latausvaiheen tarkempia tuloksia on kuvassa 5.5.14. Palkin ulkoreunalle näyttäisi jäävän 8 tunnin latauksenkin jälkeen sulaa koska testilaatikon suuri lämpöhäviö lämmitteää palkin reunoja.

Latausvaiheen tarkka laskenta on haasteellista koska lämmönsiirtoteho faasimuutosaineen ja kylmäaineen välillä voi muuttua paljonkin kylmäaineen virtaussuunnassa kun kylmäaineen paine ja olomuoto muuttuvat. Alijäähtymisilmiöllä on myös suuri vaikutus koska se pienentää selvästi lämmönsiirtoon käytettävissä olevaa lämpötilaeroa.



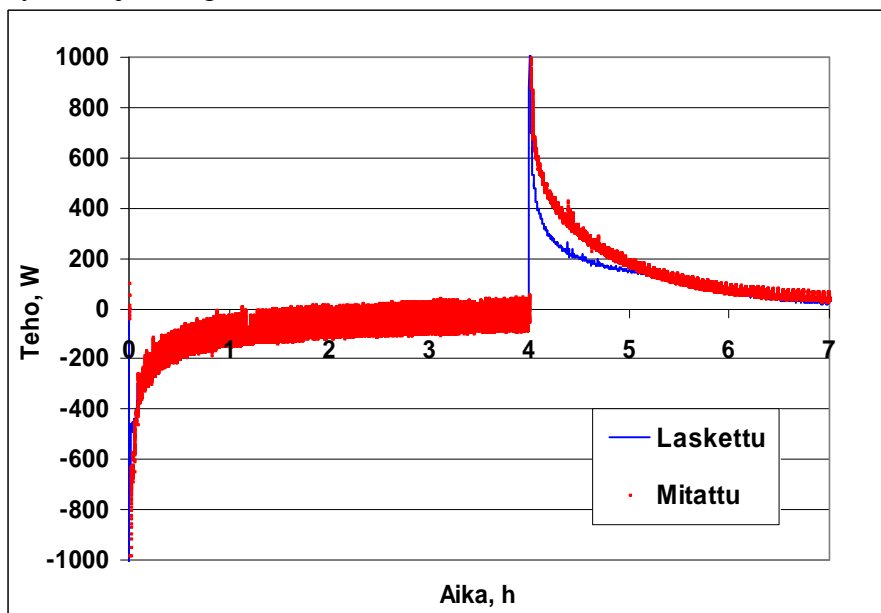
Kuva 5.5.13. Mitatut ja lasketut lämpötilat jäähdytyspalkkien keskellä sekä testilaatikossa Lumikko Oy:llä tehdyssä kokeessa. Faasimuutosmateriaalin alijäähtyminen on otettu laskennassa huomioon..

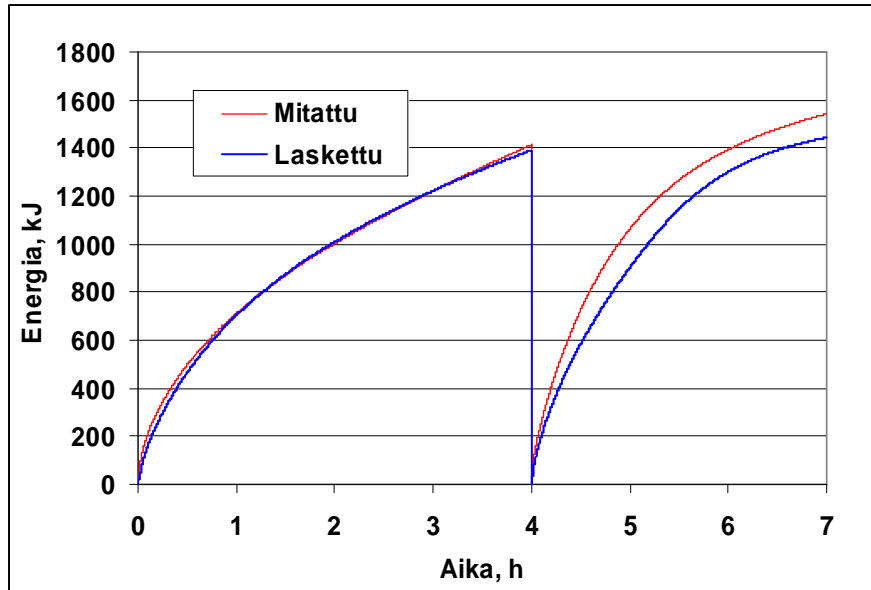


Kuva 5.5.14. Lasketut lämpötilat testilaatikossa ja PCM-palkissa, PCM:n nesteosuus sekä lämpötehot eri pinnoille latausvaiheessa Lumikko Oy:n testissä. Oikealla kiteytymisen edistymisen 8 tunnin latausajan jälkeen, josta näkyy, että palkin reunoilla on vielä sulaa materiaalia.

5.5.3 Jakeluauton moottorilämmitys

Harjalämmönsiirtimen laskentamallilla laskettiin lämpöakun prototyypin koe, missä kiinteätä kylmää faasimuutosainetta RT80 sulatettiin aluksi 92 °C vedellä noin neljän tunnin ajan minkä jälkeen alkoi kolmen tunnin kiteyttämisvaihe 10 °C vedellä. Kuvassa 5.5.15 on esitetty veteen siirtynyt teho ja energia.

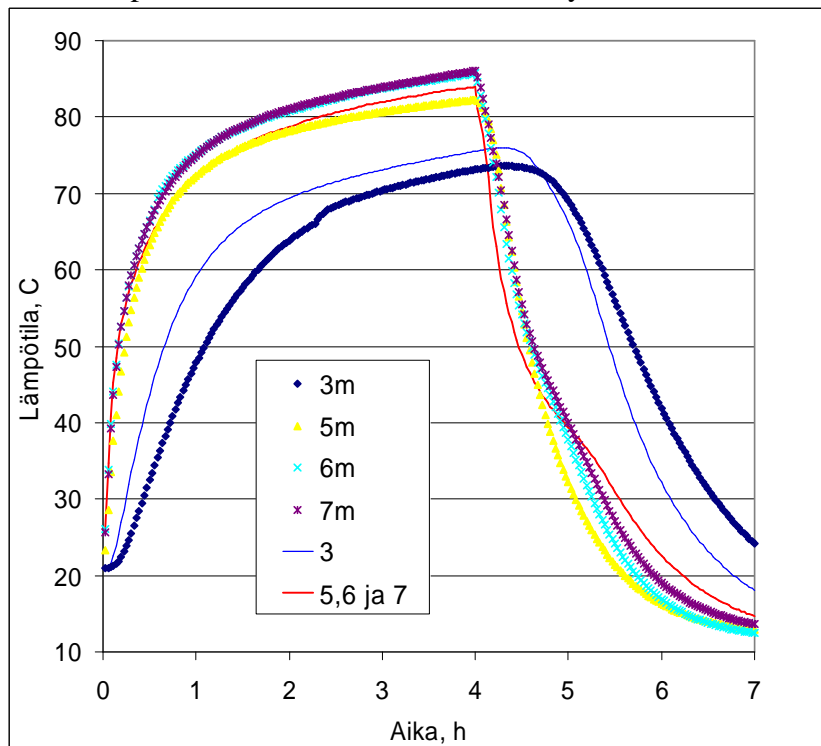




Kuva 5.5.15. Mitattu ja laskettu teho ja energia lämpöakun prototyypin testissä.

Sulatusvaiheen mitatut ja lasketut tulokset ovat hyvin samanlaisia. Kiteytysvaiheessa laskettu teho jää pienemmäksi, todennäköisesti siitä syystä, että faasimuutosmateriaalille RT80 on käytetty laskennassa samaa faasimuutoskäyrää sekä sulamis- että kiteytysvaiheessa.

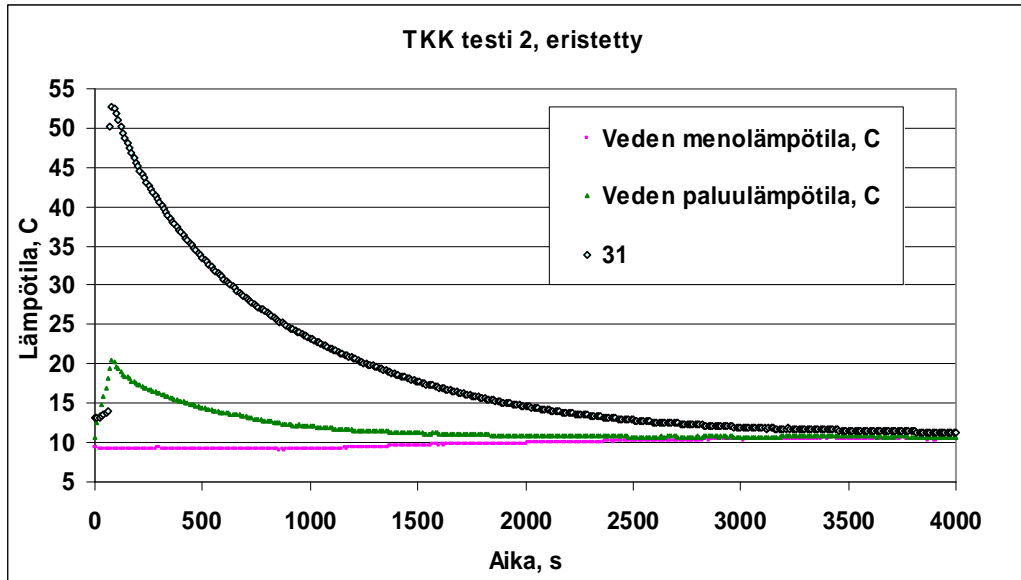
Kuvassa 5.5.16 on mitattuja ja laskettuja lämpötiloja akun sisällä. Mitatut ja lasketut lämpötilat ovat tyydyttävän lähellä toisiaan kun otetaan huomioon antureiden asemoinnin epätarkkuus sekä harjasten vaikutus lämpötilamittaukseen. Samalla etäisyydellä ruodeputkesta olevien mittauspisteiden 5, 6 ja 7 lämpötilat ovat laskentatuloksissa lähes samoja koska veden lämpötila muuttuu virtaussuunnassa hyvin vähän.



Kuva 5.5.16. Mitatut (käyrissä merkintä m) ja lasketut lämpötilat lämpöakun sisällä prototyypin testissä. Antureiden numerointi käy ilmi kuvasta 4.4.3.

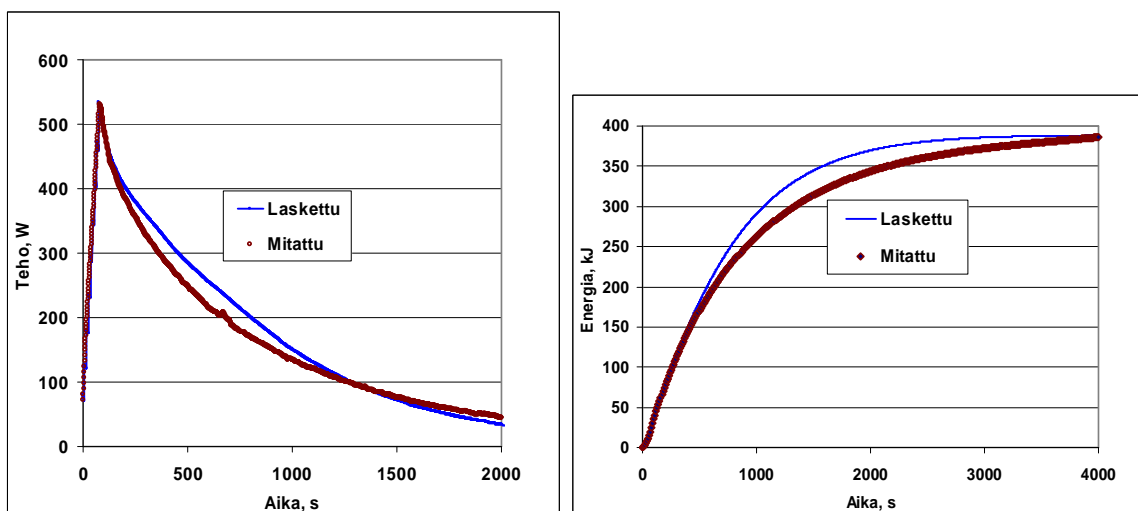
Harjalämmönsiirtimen laskentamallia on tarkemmin testattu vertaamalla TKK:lla tehtyjen alijäähtymiskokeiden tuloksiin. Vertailuja on tehty kahdella harjastiheydellä: siirtimessä A oli alumiiniharjasta 234 g/m ja siirtimessä B 377 g/m. Tällä harjasmäärän lisäyksellä ei saada enää paljon lisää lämmönsiirtotehoa koska harjasten väliin jäävät kolot (ks. kuva 4.6.2) hidastavat lämmönsiirtoa ja myös lämmönsiirto vedestä virtausputken pintaan rajoittaa lämmönsiirtoa.

Kuvassa 5.5.17 on esimerkkinä erään kokeen jäähdytysveden lämpötilat.



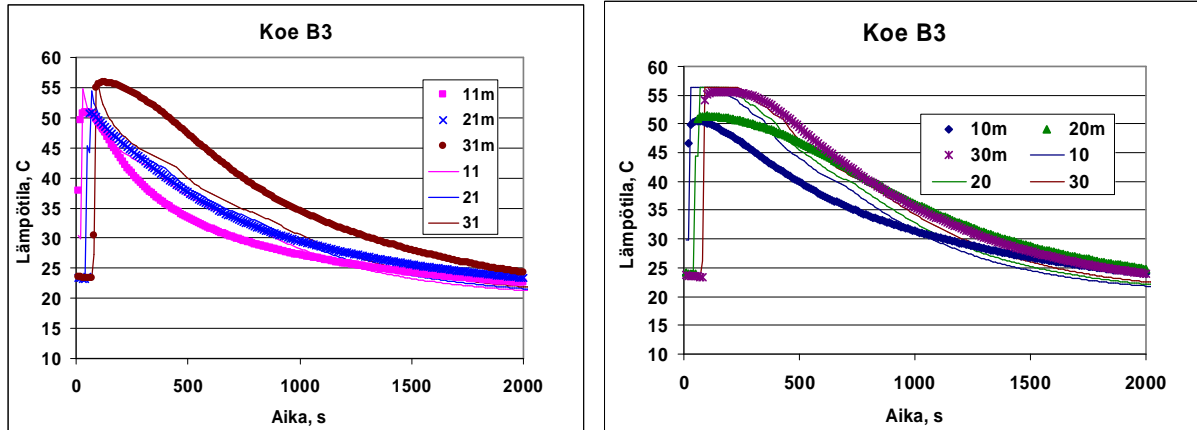
Kuva 5.5.17. Alijäähtyneen natriumhydroksidinesteen kiteytymiskokeen mitattuja lämpötiloja. Materiaali oli 15 °C alijäähtyneenä nesteinä kokeen alussa, jolloin kiteytyminen käynnistettiin mekaanisesti siirtimen yläpäästä. Kuvan mittauspiste 31 on siirtimen loppupäässä, jossa kiteytyminen alkaa myöhemmin.

Laskettu ja mitattu teho sekä energia ovat kuvassa 5.5.18. Yhtäpitävyys mittauksen ja laskennan välillä on tyydyttävä vaikka laskettu teho onkin aluksi mitattua suurempi.



Kuva 5.5.18. Lasketun ja mitatun tehon ja energian vertailu edellisen kuvan kokeessa.

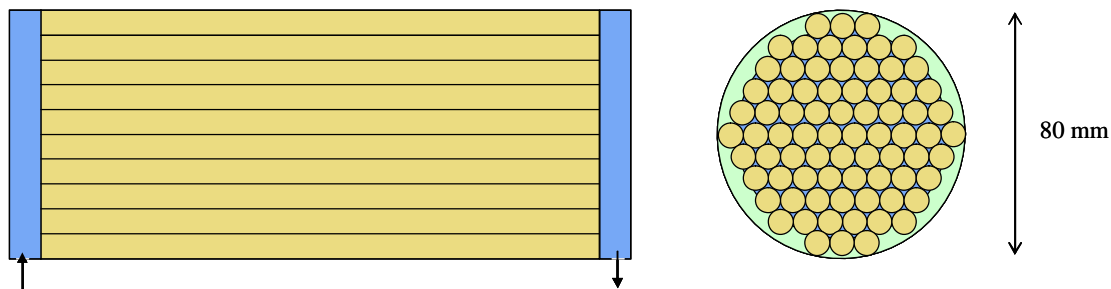
Kuvassa 5.5.19. on lämmönsiirtimen sisällä mitattujen lämpötilojen vertailu laskettuihin eräässä toisessa kokeessa. Yhtäpitävyys on tässäkin tyydyttävä. Näyttää siltä, että lämpötilaerot putken pituussuunnassa ovat suurempia kuin laskennassa, mahdollisesti faasimuutosmateriaalin epähomogeenisuuden vuoksi.



Kuva 5.5.19. Laskettu ja mitattu PCM:n lämpötila eräässä harjalämmönsiirtimen kokeessa. Vasemmalla 15 mm virtausputken keskeltä, oikealla 30 mm keskeltä (kohta, jossa ei ole enää harjaksia). Mitatut lämpötilat on merkitty kirjaimella m (11m jne.)

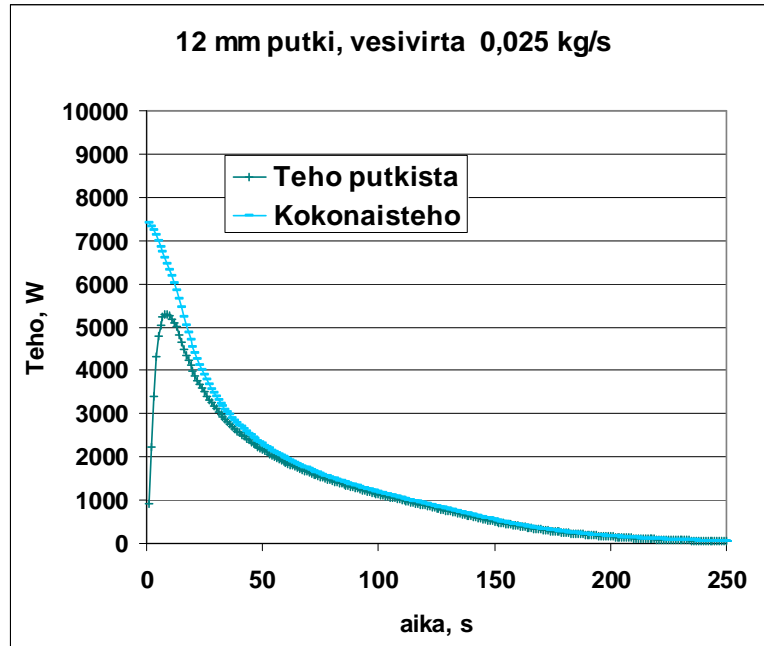
Harjalämmönsiirtimen laskentamallista saatujen kokemusten perusteella näyttää siltä, että kehitetty malli toimii ja antaa järkeviä tuloksia. Mallia voidaan käyttää uusien PCM-harjalämmönsiirtimien mitoitukseen ja optimointiin.

2. sukupolven lämpöakun kehitystä ja lähinnä putkikoon valintaa varten laskettiin kuvan 5.5.20 mukaista, PCM-putkista muodostuvaa yhden litran kokoista lämpövaraajaa. Vesi virtaa putkien välisissä kolmiotiloissa, päädyissä on 10 mm vesitilat. Käytetty laskentamalli on kehitetty harjalämmönsiirtimen laskentamallista.



Kuva 5.5.20. Laskennassa käytetty PCM-putkista muodostuva lämpöakku. Faasimuutosmateriaali (820 g) on 180 mm pitkien putkien sisällä, jolloin täyttöasteeksi tulee 66 %. Materiaalin faasimuutoslämpö on 200 kJ/kg, faasimuutoslämpötila 80 °C, tiheys 1240 kg/m³, lämpökapasiteetti 2200 kJ/kgK ja lämmönjohtavuus 0,5 W/mK. Putkihalkaisija on muuttujana laskennassa.

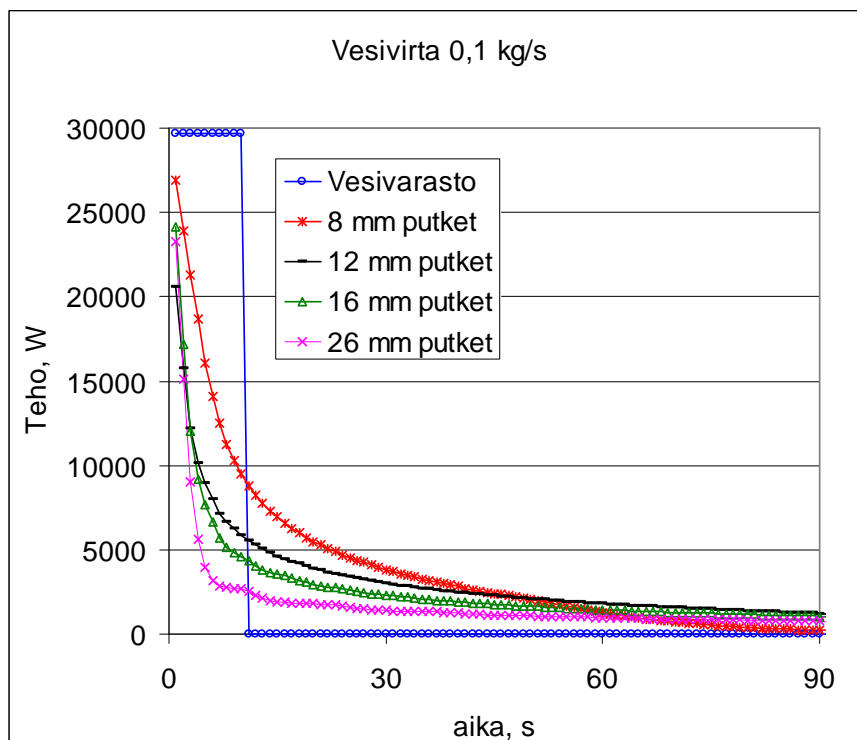
Seuraavassa on laskentatuloksia akusta saatavasta tehosta auton käynnistystilanteessa kun akun alkulämpötila on 81 astetta ja siihen tulee vettä 10 asteen lämpötilassa. Kuvasta 5.5.21 näkyy, että aluksi saadaan huipputeho säiliössä olevasta kuumasta vedestä ja sen jälkeen PCM-putkista saatava teho alkaa hallita. Aluksi saatava huipputeho on suoraan verrannollinen nestevirran suuruuteen.



Kuva 5.5.21. Esimerkki lämpökusta saatavasta kokonaistehosta ja PCM-putkista saatavasta tehosta. Näiden ero saadaan säiliössä olevasta nesteestä. Nestevirta on 1,5 litraa minuutissa.

Kuvasta 5.5.22 näkyy, että pienillä putkilla saadaan suurempi lämpöteho kuin suurilla. Lämmönsiirtopinta on suurempi ja myös lämmönsiirtokerroin on parempi pienissä putkien välisissä virtauskanavissa. Pienten putkien käyttöä rajoittaa suuri putkimäärä ja korkea varaajan hinta sekä mahdollisesti myös liian suuri painehäviö suurilla nestevirroilla.

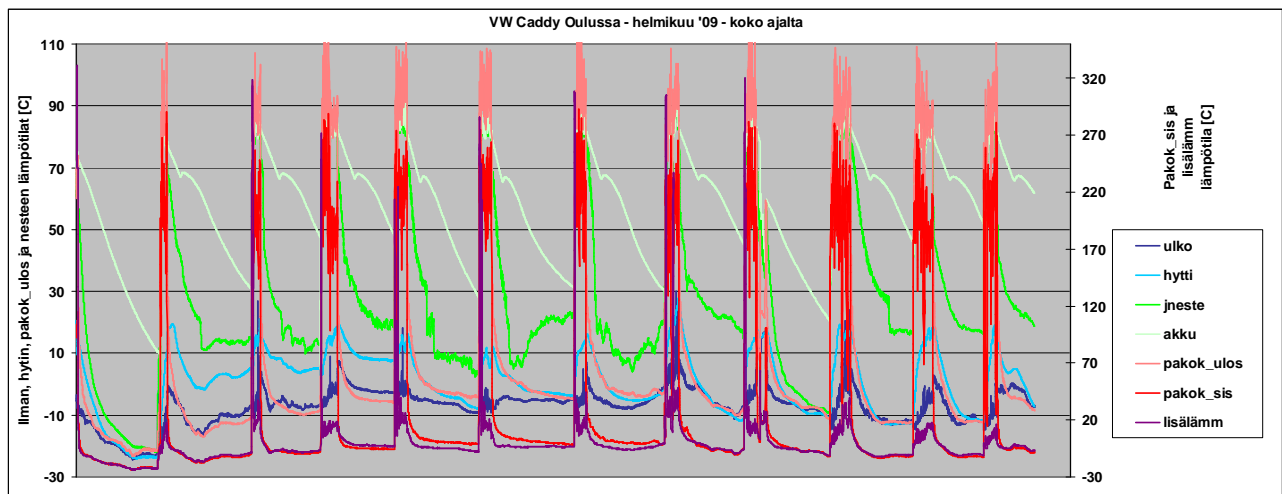
Tässä käytettiin nesteenä puhdasta vettä. Täydennyslaskelmat vesi-glykoliseoksella osoittivat, että teho on lähes sama kuin vedellä lukuun ottamatta alkuhetkeä, jolloin vesi-glykolin vettä pienempi lämpökapasiteetti pienentää tehoa.



Kuva 5.5.22. Lämpöakusta saatava teho eri putken ulkohalkaisijoilla. Nestevirta on 6 litraa minuutissa. Vertailun vuoksi on laskettu myös vastaavan kokoisesta vesivaraajasta saatava teho.

5.6 Jakeluauton laboratorio- ja kenttäkokeet

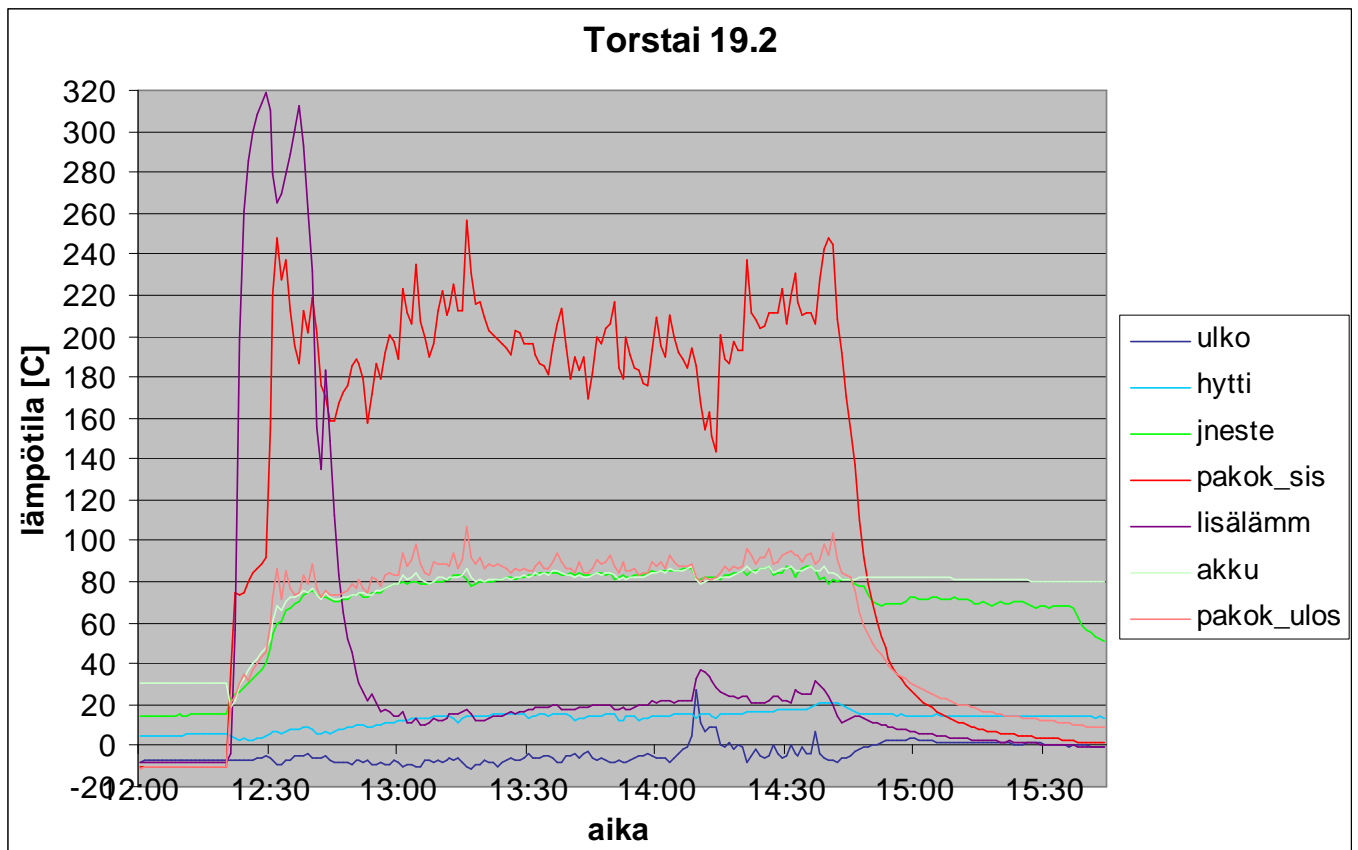
Kuvassa 5.6.1 on esitetty Oulussa talvella 2009 tehdyn kenttäkokeen lämpötilat koko tallennusajalta, kun autossa on ollut lämpöakku ja pakokaasulämmönvaihdin asennettuna. Autolla on jaettu lehtiä myös lauantaisin ja sunnuntaisin, eli on saatu tallennettua 11 työpäivää.



Kuva 5.6.1. Koko tallennusaika.

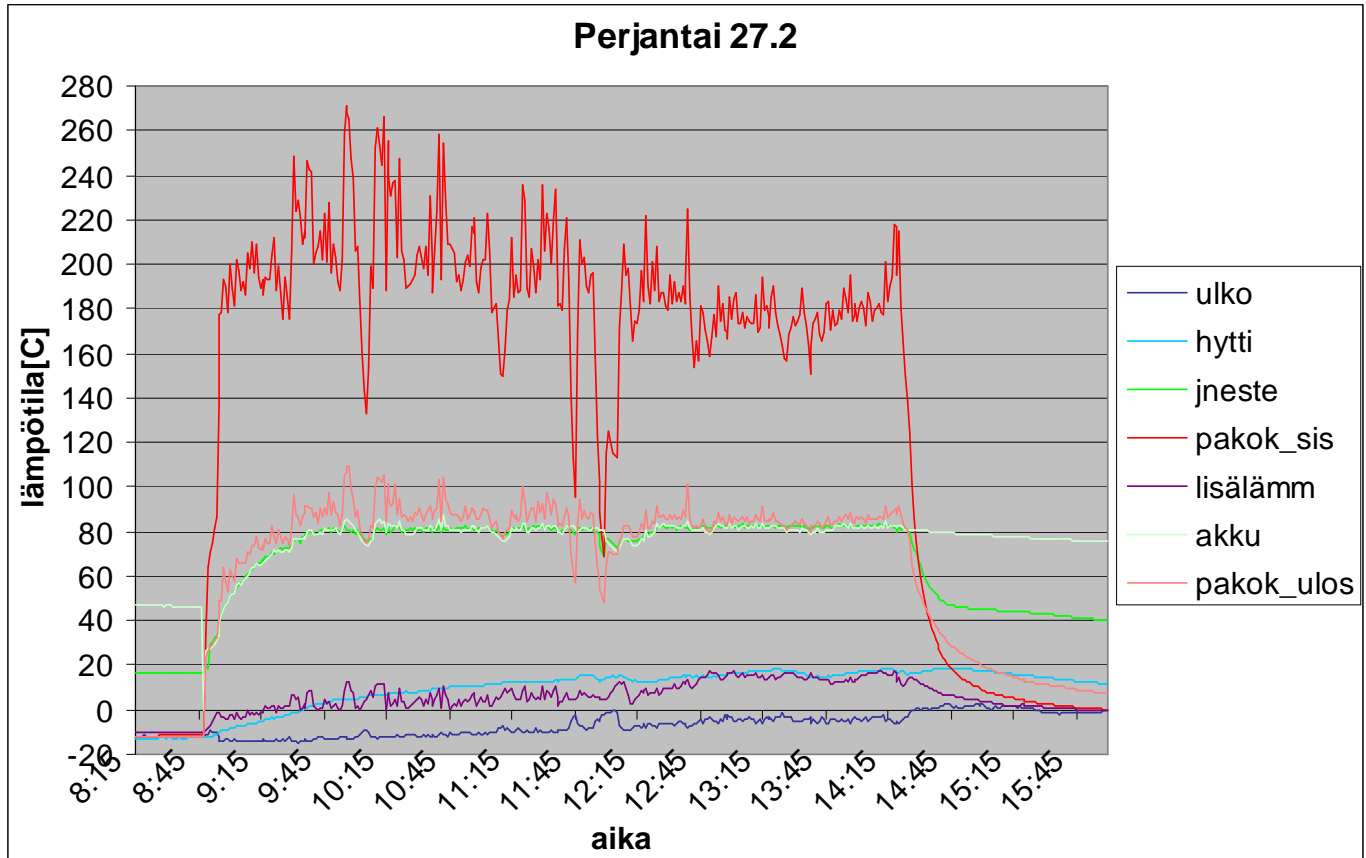
Kuvasta 5.6.1 on havaittavissa, että jokaisen työpäivän ajon aikana lämpöakku on latautunut ja se on luovuttanut latenttilämpönsä 4-5 tuntia moottorin sammuttamisen jälkeen. Lämpöakun suolan kiteytyminen näkyy vaalean vihreässä laskevassa käyrässä pienenä hyppäyksenä jokaisen työpäivän jälkeen. Aamuisin kylmäkäynnistyksessä lämpöakun lämpötila on ollut +10...+50 astetta. Ulkolämpötila on vaihdellut välillä 0...-20 astetta ja sen keskiarvo on -7 astetta. Todellinen keskiarvo on kuitenkin alhaisempi, koska moottorin ollessa lämmin se säteilee ulkolämpötila-anturille lämpöä.

Kuvassa 5.6.2 on yksi tyypillinen työpäivä. Ulkolämpötila kylmäkäynnistyksessä on noin -10 astetta. Jäähdytysnesteen lämpötila moottorissa on noin +15 astetta ja lämpöakussa +30 astetta. Sisälämpötila on noin +5 astetta, eli on pääteltävissä, että auton lohkolämmitin ja sisätilan pistokkeeseen kytketty sähkölämmitin ovat olleet toiminnassa. Yksi kuljettaja vahvisti myös että auto kytketään lohkolämmitintolppaan, kun sillä ei ajeta. Heti kylmäkäynnistyksen jälkeen lisälämmitin lähtee päälle ja se lämmittää noin puolituntia sen pakokaasun lämpötilasta päätellen (liila käyrä). Moottori saavuttaa termostaatin avautumislämpötilan (+82 astetta) reilun puolentuntin käynnin jälkeen ja pysyy sen jälkeen suhteellisen vakiona (vihreä käyrä). Lämpöakun latautumislämpötila on noin +80 astetta. Pakokaasun lämpötila ennen pakokaasulämmönvaihdinta vaihtelee välillä +150...+260 astetta (punainen käyrä) ja pakokaasulämmönvaihtimen jälkeen +80...+100 astetta (vaalean punainen käyrä). Käytännössä kaikki pakokaasun lämpö on siis saatu talteen, koska pakokaasun lämpötila lämmönvaihtimen jälkeen ja jäähdytysnesteen lämpötila kulkevat kutakuinkin samaa käyrää (vaalean punainen ja vihreä käyrä ovat hyvin lähekkäin).



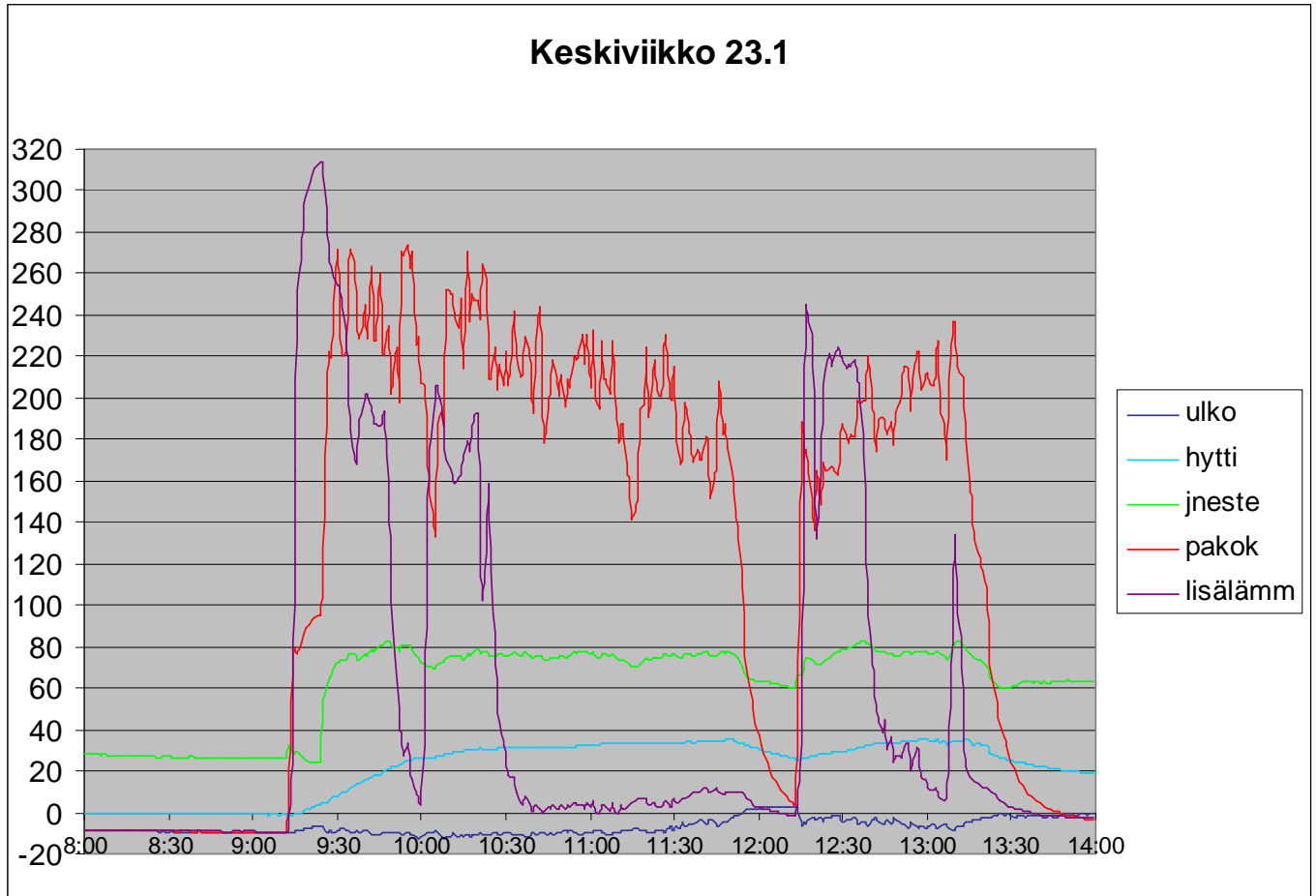
Kuva 5.6.2. Tyypillinen työpäivä lisälämmittimen ollessa toiminnassa.

Koska lisälämmitin toimii automaattisesti aina moottorin käydessä, kytkettiin se kesken tallennuksen pois toiminnasta Raskoneen Oulun korjaamolla, kuitenkin niin että lisälämmittimen vesipumppu jäi toimimaan aina moottorin käydessä, kuten normaalisti. Kuvassa 5.6.3 on tyypillinen työpäivä lisälämmittimen poiskytkemisen jälkeen. Ulkolämpötila kylmäkäynnistyksessä on noin -10 astetta, jäähdytysnesteen lämpötila moottorissa noin +15 astetta ja lämpöakussa noin +50 astetta. Sisälämpötila on noin -10 astetta, joten mikäli lohkolämmitintä on käytetty, sisätilanpistokkeeseen kytketty sähkölämmitin ei ole ollut toiminnassa. Pakokaasun lämpötila vaihtelee välillä +80...+260 ja jäähdytysneste saavuttaa termostaatin avautumislämpötilan vajaan tunnin, pysyen sen jälkeen vakiona. Lämpöakku latautuu ja auton sisälämpötila pysyy normaalina.



Kuva 5.6.3. Tyypillinen työpäivä lisälämmittimen ollessa kytkettynä pois toiminnasta.

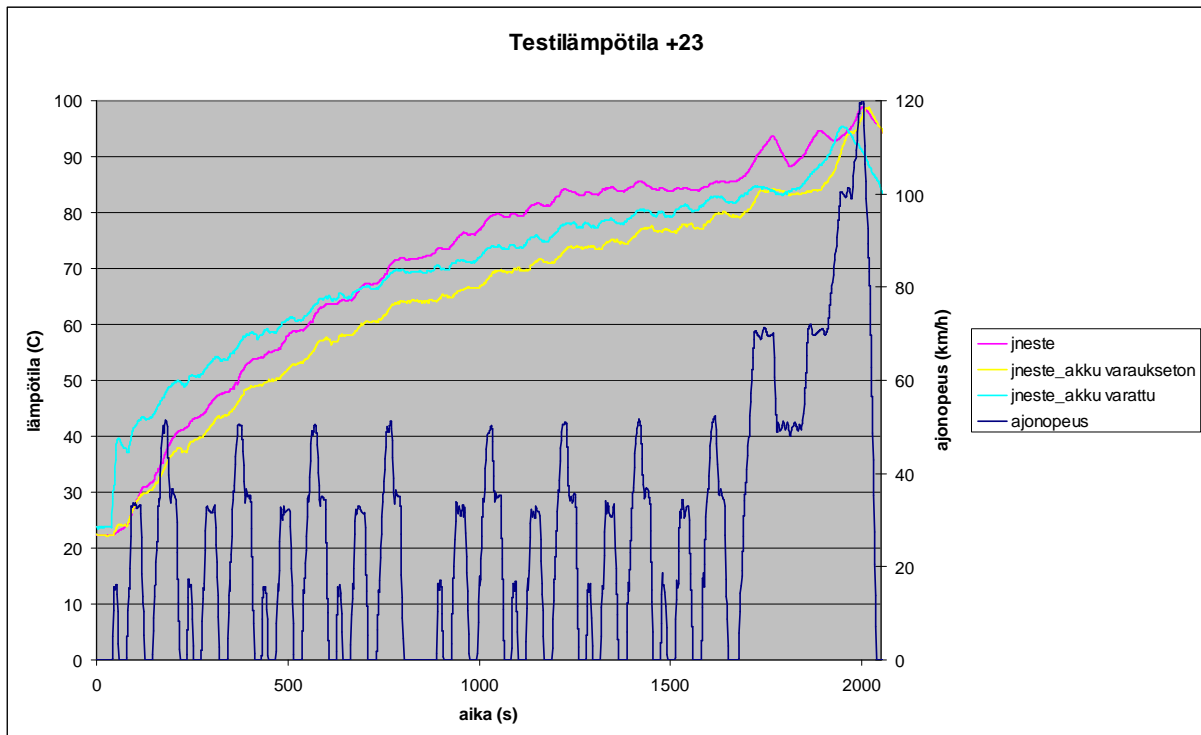
Voidaan siis todeta, että lämpöakun kannen ja sen letkuliittimien eristys ei ole ollut riittävä pitämään lämpöä yön yli. Kuitenkin pakokaasun lämmön talteenotolla on saatu lämpöakku ladattua ja moottori pysymään normaalissa lämpötilassa käynnin aikana ja sen vaikutuksesta lisälämmittimellä ei näyttäisi olevan merkittävää vaikutusta lämpötiloihin (samainen kuljettaja kertoi myös, että ei havainnut eroa lisälämmittimen poiskytkemisen jälkeen). Pakokaasun lämmön talteenotto on mahdollisesti myös vähentänyt lisälämmittimen käyntiaikaa. Kuvassa 5.6.4 on työpäivä talvelta 2008 ilman lämpöakkua ja pakokaasulämmönvaihdinta, kun ulkolämpötila on ollut noin -10 astetta. Lisälämmitin on käynyt huomattavasti enemmän ja jäähdytysnesteen lämpötila on pysytellyt alle +80 asteen. Syynä voi olla moottorin kevyempi kuormitus tai lämpöakun ja pakokaasulämmönvaihtimen puuttuminen.



Kuva 5.6.4. Tyypillinen työpäivä talvelta 2008.

Laboratoriokokeissa mitattiin sekä lämpötiloja, että pakokaasupäästöjä. On huomioitava että testejä ei toistettu, eli ne voivat sisältää satunnaisia virheitä. Kuitenkin vertaamalla kolmessa eri testilämpötilassa tehtyjä vastaavia kylmäkäynnistyksiä, voidaan varmistua lämpöakun ja pakokaasun lämmön talteenoton vaikutuksesta suuntaa antavasti. Tarkastellaan testituloksia kussakin testilämpötilassa ennen lämpöakun ja pakokaasulämmönvaihtimen asennusta ja niiden asennuksen jälkeen, kun lämpöakku on ollut varautuneena ja varaukseton.

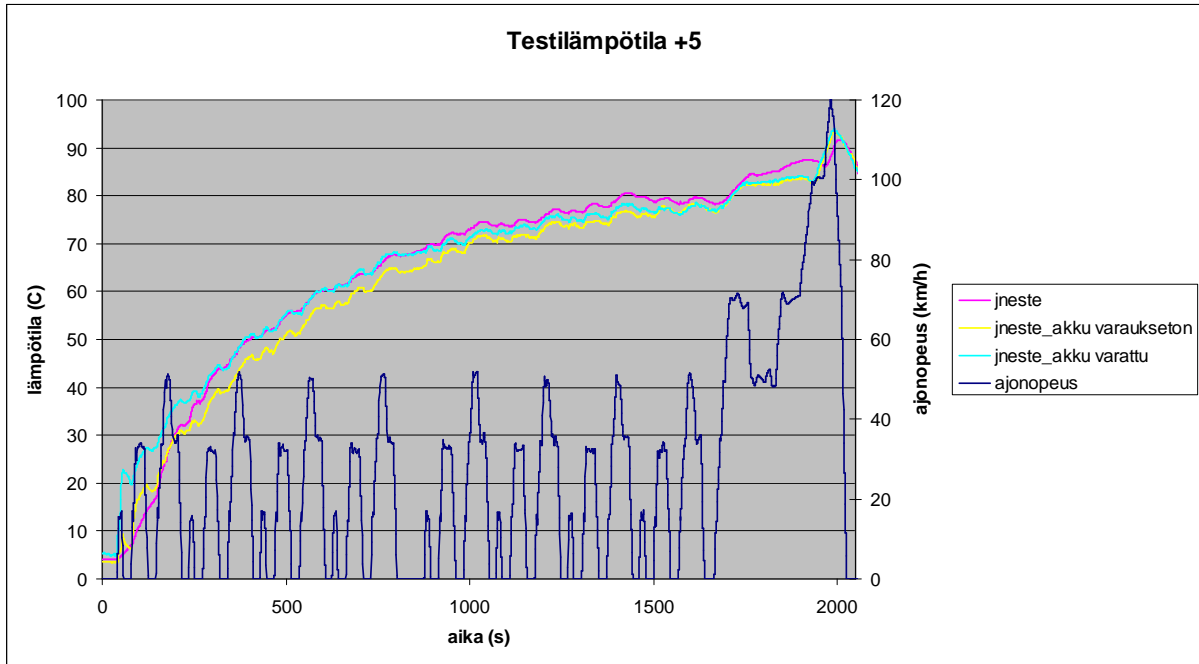
+23 asteessa tehdyissä kylmäkäynnistyksissä moottorin jäähdytysnesteen lämpötila käyttäytyi kuvan 5.6.5 mukaisesti. Alkupäässä sykliä moottori lämpenee luonnollisesti nopeimmin, kun lämpöakku on ollut varautuneena ja koko ajan hitaimmin, kun lämpöakku on ollut varaukseton. Varauksettoman lämpöakun ja pakokaasulämmönvaihtimen tuoma lämpökapasiteetin lisäys siis hidastaa moottorin lämpenemistä verrattuna tilanteeseen, jossa niitä ei ole (käyrä jneste). Lämpökapasiteetti kasvaa lisääntyneen jäähdytysnestemäärän takia ja lämpöakun ja pakokaasulämmönvaihtimen sisältämän metallin takia. Vajaassa +70 asteessa tapahtuu kahden nopeimman lämpenemiskäyrän risteäminen, eli moottorin lämpeneminen on siitä eteenpäin nopeinta ilman lämpöakkuja ja pakokaasulämmönvaihtinta. Tämä voi johtua lämpöakun latenttilämmön varautumisesta. Latenttilämpö varautuu noin +80 asteessa, mutta jäähdytysnesteen lämpötila-anturin sijoituksesta johtuen se näyttää matalampaa lämpötilaa kuin lämpöakussa vallitsee. Termostaatti alkaa avautua +82 asteessa, joten +82...+90 astetta voidaan pitää moottorin normaalina käyntilämpötilana. Syklin lopussa moottoritieosuudessa moottorin lämpötila käy vielä korkeammalla, koska dynamometrin ajoaika käytettiin niin että se ei muuttunut ajonopeuden mukaan. Kuvasta on myös nähtävissä syklin nopeusprofiili. Se sisältää enimmäkseen kevyttä kaupunkiajoa ja jatkuvia pysähdyksiä. Lisälämmitin ei lämmitä +23 asteessa.



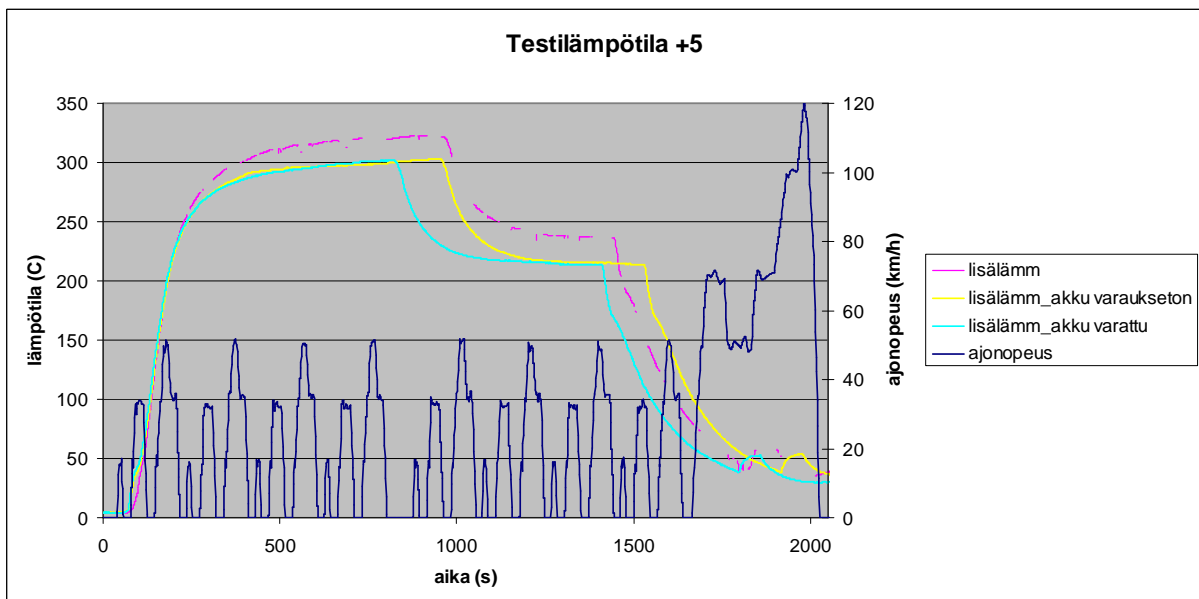
Kuva 5.6.5. Moottorin lämpötilan kehittyminen +23 asteen testilämpötilassa.

+5 asteessa tehdyissä kylmäkäynnistyksissä jäähdytysnesteen lämpötilakäyrät käyttäytyvät pitkälti samoin kuin edellä, kuvan 5.6.6 mukaisesti. Alussa moottori lämpenee nopeimmin, kun lämpöakku on ollut varautuneena ja pääsääntöisesti hitaimmin, kun lämpöakku on ollut varaukseton. Käyrä ilman lämpöakkuja ja lämmönvaihdinta ja käyrä lämpöakku varautuneena risteävät kuten edellä. Ero lämpenemiskäyriässä on kuitenkin pienempi.

+5 asteen ulkolämpötilassa myös lisälämmitin toimii. Kuvassa 5.6.7 on esitetty lisälämmittimen pakokaasun lämpötilakäyrät samoissa kylmäkäynnistyksissä, joista voidaan päätellä lisälämmittimen lämmittämisaika. Lisälämmitin käy ensin täydellä teholla ja siirtyy määrättyssä jäähdytysnesteen lämpötilassa osateholle, mikä näkyy käyrien muodossa. Lisälämmitin käy pisimpään kun lämpöakku on ollut varaukseton. Ilman lämpöakkuja ja pakokaasulämmönvaihdinta lisälämmitin siirtyy osateholle samaan aikaan, mutta joutokäyntitilaan myöhemmin kuin edellä. Nopeimmin lisälämmitin siirtyy sekä osateholle että joutokäynnille, kun lämpöakku on ollut varautuneena.



Kuva 5.6.6. Moottorin lämpötilan kehittyminen +5 asteen testilämpötilassa.

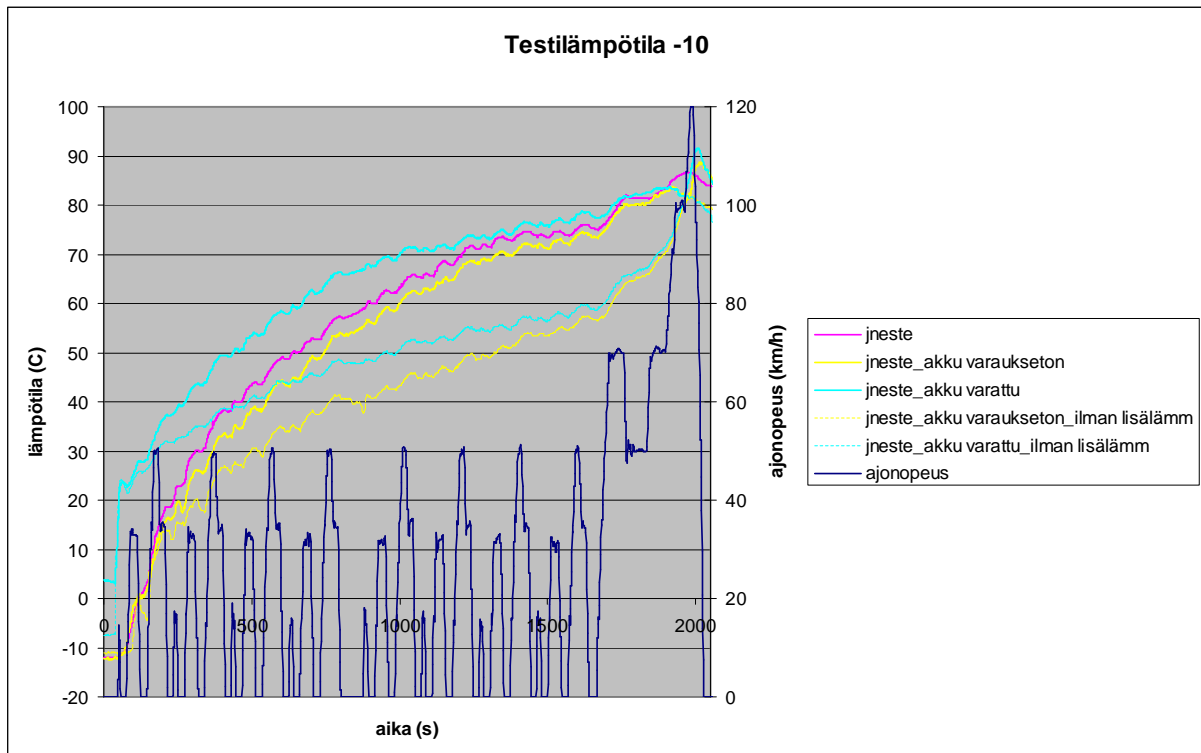


Kuva 5.6.7. Lisälämmittimen pakokaasun lämpötilan kehittyminen +5 asteen testilämpötilassa.

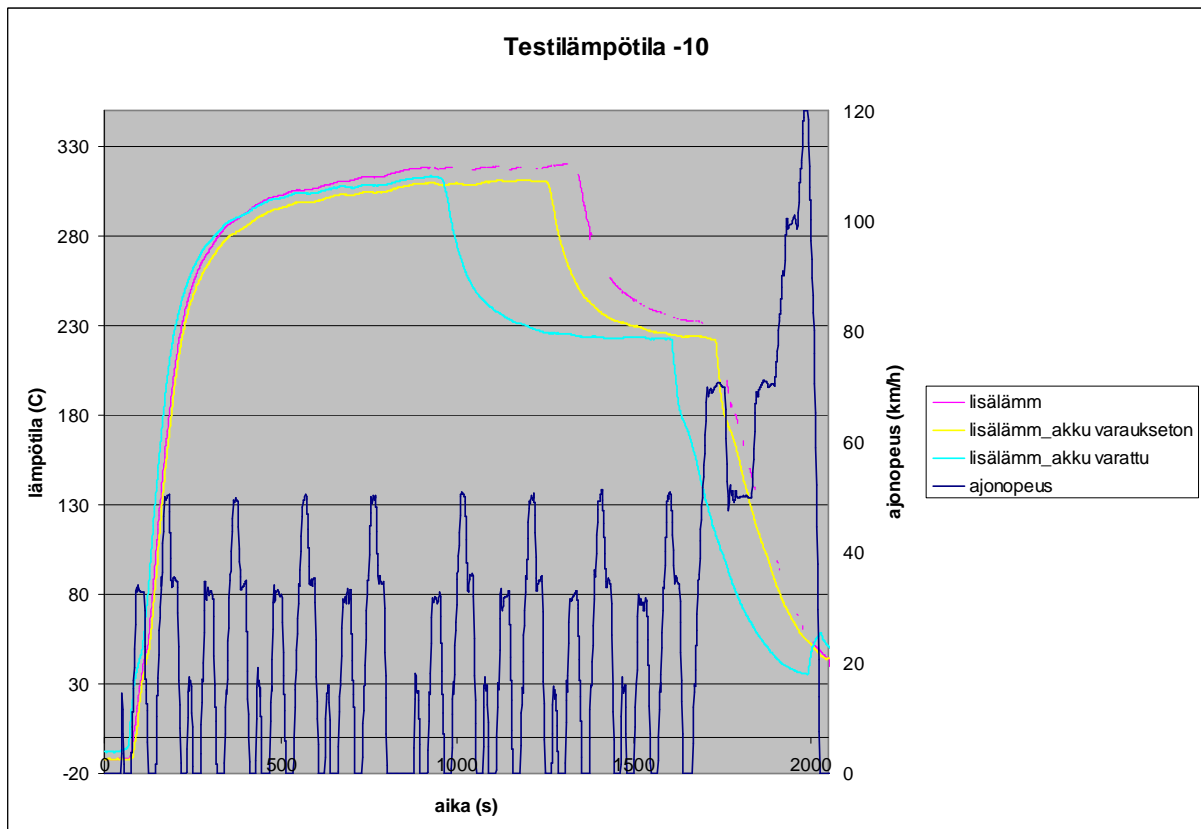
-10 asteessa tehdyissä kylmäkäynnistyksissä jäädytysnesteen lämpötilakäyrät käyttäytyvät kuvan 5.6.8 mukaisesti. Nyt moottori lämpenee selkeästi nopeimmin koko testin ajan, kun lämpöakku on ollut varautuneena ja hitaimmin, kun lämpöakku on ollut varaukseton. Käyrä ilman lämpöakkua ja lämmönvaihdinta kulkee niiden välissä, eikä risteä kuten edellisissä tapauksissa (yhtenäiset käyrät). Katkoviivoilla on merkitty moottorin lämpenemiskäyrät lisälämmittimen ollessa kytketty pois toiminnasta. Nähdään siis, että lisälämmittimellä on huomattava vaikutus kylmäkäynnistyksessä, vaikka autossa on lämpöakku ja pakokaasun lämmön talteenotto.

Kuvassa 5.6.9 on esitetty lisälämmittimen pakokaasun lämpötilakäyrät -10 asteen testilämpötilassa. Lisälämmitin käy pisimpään sekä täys- että osateholla ilman lämpöakkua ja

pakokaasulämmönvaihdinta ja lyhimpään sekä täys- että osateholla, kun lämpöakku on ollut varautuneena. Varauksettoman akun käyrä on niiden välissä.



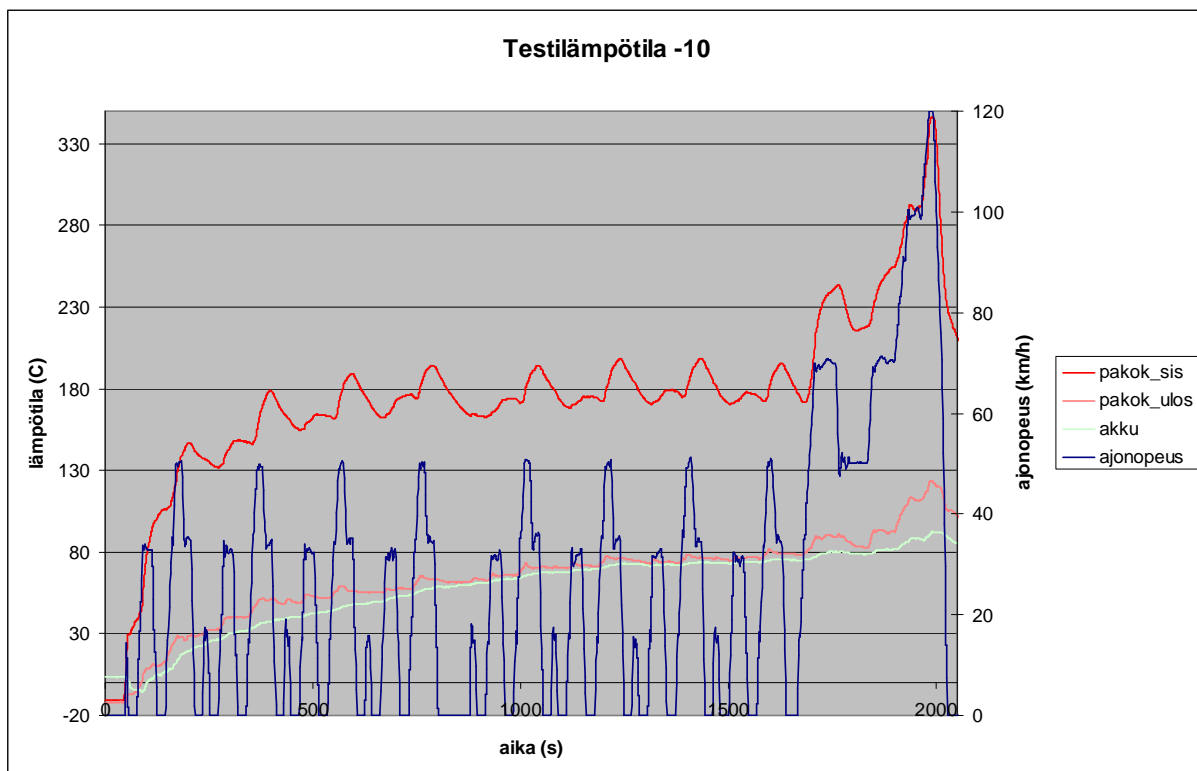
Kuva 5.6.8. Moottorin lämpötilan kehittyminen -10 asteen testilämpötilassa



Kuva 5.6.9. Lisälämmittimen pakokaasun lämpötilan kehittyminen -10 asteen testilämpötilassa.

Edellisistä testeistä nähdään selkeästi, että lämpöakusta on hyötyä aina kun siinä on varausta (tuntuvalämpö + latenttilämpö). Lämpöakku ja pakokaasun lämmön talteenotto nopeuttavat moottorin lämpenemistä ainakin lisälämmittimen kannalta kriittisiin lämpötiloihin, eli lisälämmittimen lämmittämisaika lyhenee ja polttoaineenkulutus pienenee. Kun lämpöakku on päässyt purkautumaan, siitä ei näy merkittävää haittaa kylmäkäynnistyksen jälkeisessä lämpimäksikäytössä. Jäähdytysnestekäyrien mukaan moottori lämpenee hieman hitaammin kuin ilman lämpöakkuja, mutta lisälämmitinkäyristä päätellen lisälämmittimen lämmitys aika ei välttämättä pitene. Yleensä lämpöakut pitävät lämpöä pitempään ja kyseinen lämpöakku on mahdollista saada pitämään lämpöä pitempään parantamalla eristystä. Kun lämpöakku pitää lämpönsä seuraavaan päivään asti ja autoa käytetään päivittäin, on lämpöakusta saatava hyöty selkeä. Hyötyä kasvattaa se, että kenttäkokeiden perusteella lämpöakku ja pakokaasun lämmön talteenotto vähentävät lisälämmittimen lämmittämisaikaa myös kylmäkäynnistyksen jälkeisessä ajossa.

Tarkastellaan pakokaasun lämmön talteenottoa myös laboratoriokokeessa. Kuvassa 5.6.10 on esitetty pakokaasun lämpötila ennen pakokaasulämmönvaihdinta (punainen käyrä) ja sen jälkeen (vaalean punainen käyrä) -10 asteessa tehdyssä kylmäkäynnistyksessä. Jäähdytysneste kiertää pakokaasulämmönvaihtimelta lämpöakkuun, jonka sisäinen lämpötila näkyy vaalean vihreänä käyränä. Lämmönvaihtimelta poistuva pakokaasu ja jäähdytysneste ovat siis lähes saman lämpöisiä, koska kaksi viimeksi mainittua käyrää kulkevat hyvin lähekkäin alle +82 asteen. Tätä korkeammissa lämpötiloissa moottorin jäähdytys alkaa jäähdyttämään jäähdytysnestettä, eli lämpöakun lämpötilan ei ole tarkoitus seurata pakokaasun ulostulolämpötilaa korkeammalle. Pakokaasun lämmön talteenottoa voidaan siis pitää onnistuneena.

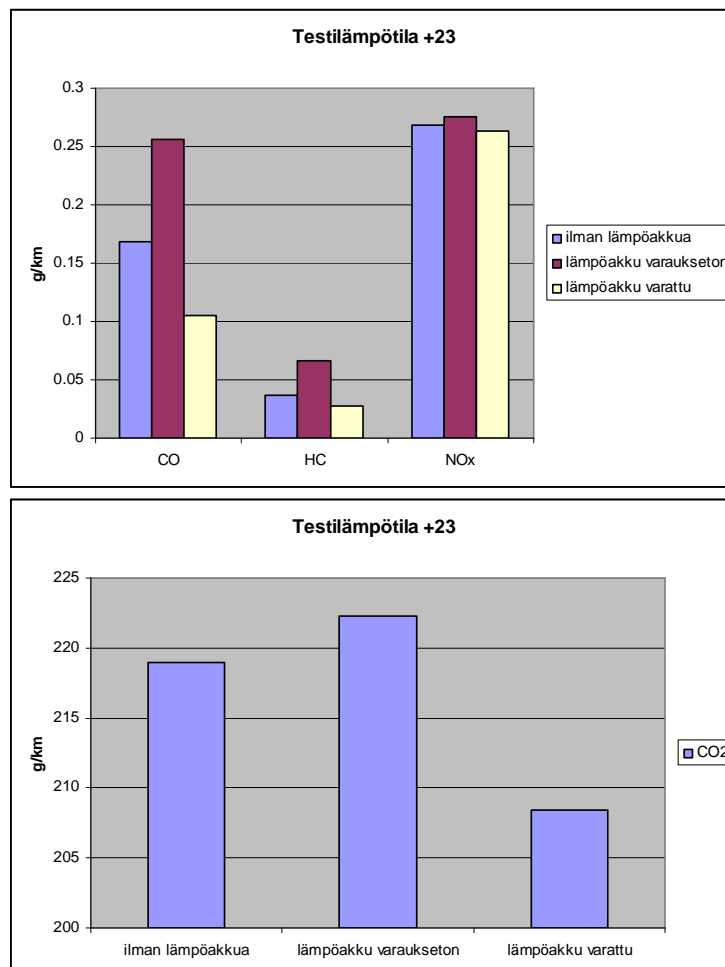


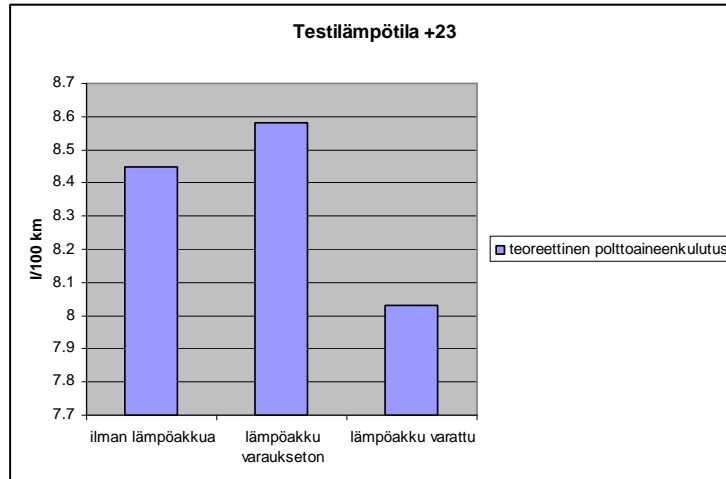
Kuva 5.6.10. Pakokaasun lämpötilan kehittyminen -10 asteen testilämpötilassa.

Pakokaasun lämmön talteenotto ei ole aiheuttanut moottorin ylikuumentumista kenttäkokeissa. Kun autoa ajettiin Ouluun kenttäkokeen alussa, havaittiin moottoritieajossa -10 asteen ulkolämpötilassa moottorin jäähdytysnesteen lämpötilan vaihtelevan välillä +90...+100

astetta. Muutaman viikon käytön jälkeen laboratoriokokeissa pystyttiin ajamaan autoa +23 asteen lämpötilassa 120 km/h nopeudella pitkäjaksoisesti ilman ylikuumentumista, kun ajojiima vastasi oikeaa nopeutta. Oli siis havaittavissa pieni pakokaasun lämmön talteenoton hyötysuhteen laskeminen lämmönvaihtimen nokeutumisen seurauksena. Tämän perusteella järjestelmää voidaan käyttää Suomen olosuhteissa passiivisesti ympäri vuoden, ainakin kyseisessä autossa ja moottorin lämpötilaa seurailen.

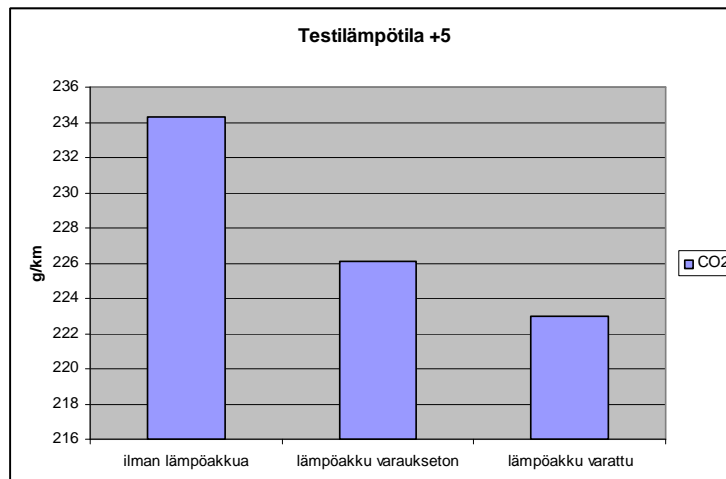
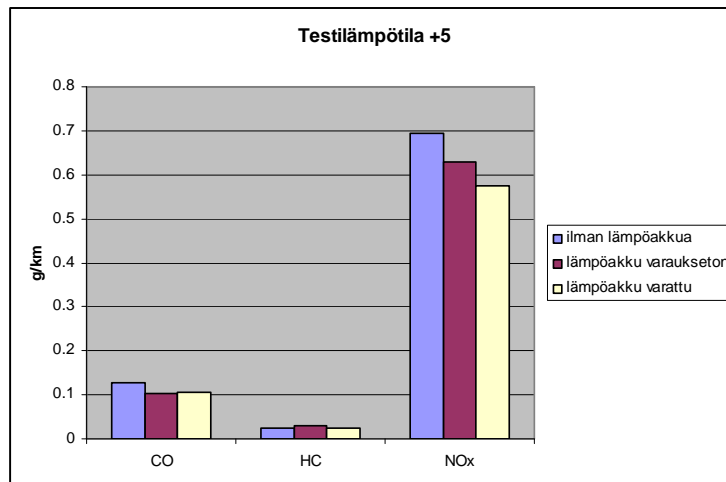
Pakokaasupäästöistä mitattiin laboratoriokokeissa hiilimonoksidi (CO), palamattomat hiilivedyt (HC), typen oksidit (NO_x) ja hiilidioksidi (CO₂). Ne mitattiin kunkin kylmäkäynnistyksen ja sen jälkeisen 20 minuutin ajon ajalta (ajosyklin pituus noin 30 min). Kyseiset päästöarvot kuvaavat siis vain lämpimäksikäytön aikaisia päästöjä ja niiden erot johtuvat moottorin erilaisesta lämpenemisnopeudesta. Normaalilämpöisen moottorin päästöt ovat luonnollisesti pienempiä, eikä niihin ole vaikutusta lämpöakulla. Teoreettinen polttoaineenkulutus on laskettu CO₂-päästön perusteella sen mittausajalle. Arvot kuvaavat vain moottorin päästöjä ja polttoaineenkulutusta. Kokonaispolttoaineenkulutukseen on otettava huomioon myös lisälämmittimen kulutus, joka pienenee vastaavasti moottorin kulutuksen pienentyessä moottorin nopeamman lämpenemisen seurauksena. Kuvassa 5.6.11 on esitetty päästöt ja kulutus +23 asteessa tehdyissä kylmäkäynnistyksissä. Kaikkien päästökomponenttien kohdalla on nähtävissä ilmiö, että ne kasvavat, kun auto käynnistetään varauksettomalla lämpöakulla ja pienenevät, kun auto käynnistetään varatulla lämpöakulla vakioautoon nähden. Purkautuneesta lämpöakusta on siis haittaa. Polttoaineenkulutus käyttäytyy suoraan verrannollisesti CO₂-päästöön.

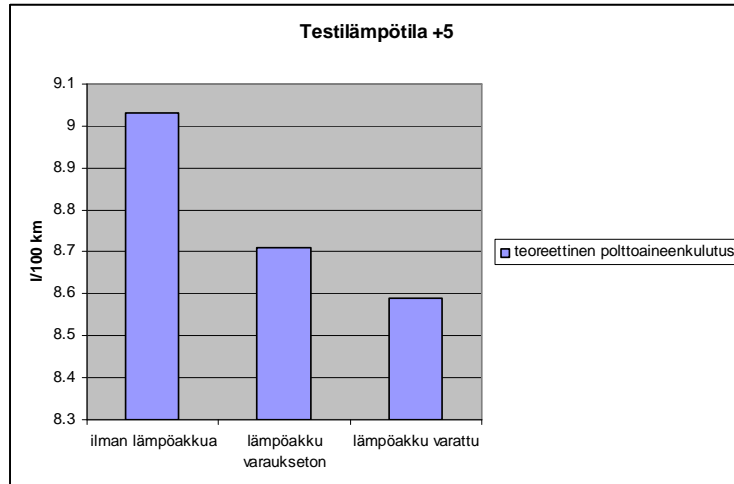




Kuva 5.6.11. Päästöt ja kulutus +23 asteessa tehdyissä kylmäkäynnistyksissä.

Kuvassa 5.6.12 on esitetty päästöt ja kulutus +5 asteessa tehdyissä kylmäkäynnistyksissä. Nyt purkautuneesta lämpöakusta ei ole haittaa, tai sen korvaa pakokaasun lämmön talteenotto. CO- ja HC -päästöt pysyvät kutakuinkin samoina, on lämpöakku varattu, varaukseton, tai sitä ei ole lainkaan. NO_x- ja CO₂ -päästöt ja kulutus pienenevät, kun auto käynnistetään varauksettomalla lämpöakulla, ja pienenevät edelleen, kun auto käynnistetään varatulla lämpöakulla vakioautoon nähden.

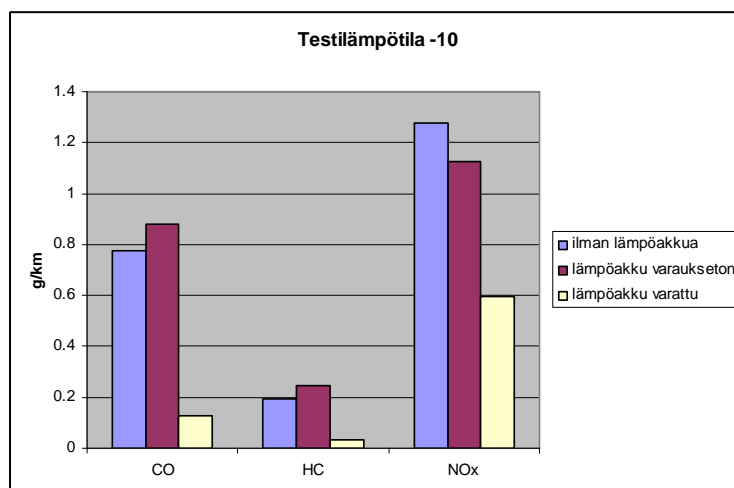


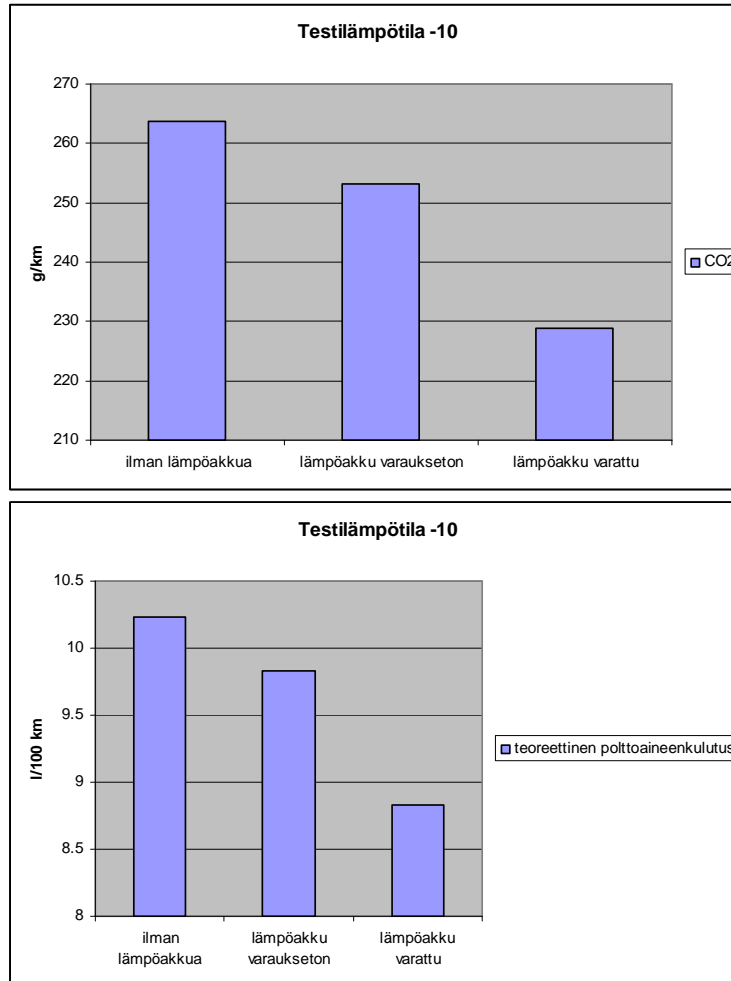


Kuva 5.6.12. Päästöt ja kulutus +5 asteessa tehdyissä kylmäkäynnistyksissä.

Kuvassa 5.6.13 on esitetty päästöt ja kulutus -10 asteessa tehdyissä kylmäkäynnistyksissä (lisälämmittimen ollessa toiminnassa). Nyt tilanne on saman suuntainen kuin edellä, purkautuneesta lämpöakusta on kuitenkin enemmän haittaa. Varaukseton lämpöakku ei lisää NO_x - ja CO_2 -päästöjä, mutta lisää hieman CO - ja HC -päästöjä. Varattu lämpöakku kuitenkin vähentää suhteessa eniten kaikkia päästöjä ja kulutusta.

Näiden testien perusteella mitä kylmempää on, sitä enemmän varautuneesta lämpöakusta ja pakokaasun lämmön talteenotosta on hyötyä. Purkautuneesta lämpöakusta oli haittaa +23 asteessa, mutta ei +5 ja -10 asteessa, kun katsotaan päästöjä kokonaisuutena. Kuten edellä on todettu, testit ovat suuntaa antavia, koska niitä ei toistettu samanlaisina. Toinen ongelma on lämpötilojen hallinta varautuneella lämpöakulla aloitetuissa testeissä. Lämpöakku ajettiin lämpimäksi, jonka jälkeen auton ja moottorin annettiin jäähtyä muutama tunti mahdollisimman lähelle ympäristön lämpötilaa, kuitenkin antamatta lämpöakun purkaa latenttilämpöä. Myös varauksettomalla lämpöakulla aloitetuissa testeissä oli ongelmansa. Eristettyä lämpöakkuja ei ollut mahdollista saada täysin ympäristön lämpötilaan kohtuullisella työllä ja odotusajalla, joten lämpöakkuun jäi aina muutama aste tuntuva lämpöä. Hiukkaspäästöjä ei mitattu projektin resurssien rajoissa. Kaiken kaikkiaan voidaan todeta lämpöakun ja pakokaasun lämmön talteenoton pienentävän sekä auton polttoaineenkulutusta että päästöjä kylmäkäynnistyksessä ja ajon aikana, ja sitä enemmän mitä paremmin lämpöakku on eristetty.





Kuva 5.6.13. Päästöt ja kulutus -10 asteessa tehdyissä kylmäkäynnistyksissä.

6 Tulosten tarkastelu

Kaupallisista faasimuutosmateriaaleista parhaiten toimivat Cristopian suolavedet pakastekuljetuksissa (- 21 - -33 °C), Rubitherm GmbH:n parafiinit RT2 (+ 4 °C) viileäkuljetuksissa, RT20 (+15 - + 25 °C) huoneenlämpötilakuljetuksissa ja RT80 sekä Climatorin ClimSel C70 suola lämpökassa (+70 - +80 °C).

Ongelmallisin lämpötila on kokoverien kuljetukseen käytettävä + 22 °C, johon ei ole saatavilla riittävän hyvää butaanidiolin korvaavaa tuotetta. RT20 parafiinin sulamisalue on liian laaja tähän sovelluskohteeseen ja suorituskyky jää rajalliseksi. VTT:n kehittämä rasvahapposeos toimii 25 % paremmin kuin RT20 ja on osoittautunut stabiiliksi ainakin 50 lataus/purkusyklin ajan. Materiaalin käyttöönotto vaatisi useita rinnakkaistestejä SPR Veripalvelun laboratorioissa ja pitkäaikaisstabiilisuuden parantamista esim. antioksidanteilla. Materiaalille pitäisi etsiä kaupallinen valmistaja, joka pystyy varmistamaan tuotteen tasalaatuisuuden.

Elintarvikkeiden ja verituotteiden viileäkuljetuksissa RT2 parafiini toimii tyydyttävästi, kun kylmäakku voidaan esikiteyttää alle - 5 asteen lämpötilassa. Sen sijaan kiinteässä asennuksessa, jossa käytettävissä on vain 0 asteista ilmaa, on kiteytyminen liian hidasta, mikä johtuu heikosta lämmönsiirrosta ilman ja kylmäakun pinnan välillä. Verituotteiden

kuljetuksessa RT2 toimii paremmin kuin SPR veripalvelun nykyiset geelijäät. Elintarvike- ja lääkekuljetuksiin voitaisiin suunnitella suurempia erillispakkauksia, joiden lämpötilaa säädeltäisiin testatun kaltaisilla kylmäakuilla.

Pakastekuljetuksissa suolavesien alijäähtymistä tulisi pyrkiä pienentämään ja pakkaustekniikkaa kehittää edelleen. SGL Carbonin Ecophit grafiittilevyt vaikuttavat toimivalta ratkaisulta, mutta ovat kalliita pelkkiin suolavesiin verrattuna. Suolavesien pakkaus alumiinipalkkeihin keventäisi kylmäakun rakennetta verrattuna kaupallisiin teräsrakenteisiin. Suolavesien aiheuttama korroosio vaatii kuitenkin vielä jatkotutkimusta. Nykyisin käytössä olevat verkkovirtakäyttöiset kylmäkoneet voitaisiin mahdollisesti korvata nestemäistä hiilidioksidia kylmäakun sisällä höyrystävillä pikaladattavilla rakenteilla. Tällöin on kuitenkin huolehdittava riittävästä lämmönsiirrosta etenkin latausvaiheessa.

Yksittäinen harjalämmönsiirrin osoittautui liian tehottomaksi lämmönvaihtimeksi lämpöakkuprototyypissä. TKK:n kokeiden ja matemaattisten mallien perusteella voidaan arvioida, että lämpöakkuun tarvittaisiin vähintään 7 erillistä harjalämmönsiirrintä, mikä olisi kuitenkin liian kallis ratkaisu. Faasimuutossuolan pakkaaminen 25 mm teräsputkiin (Vasiliev, 2000 ja Kytö, 1996) osoittautui toimivaksi ratkaisuksi, jossa akun purkuaika oli alle 20 min. Jos syövyttävä suola saataisiin korvattua esim. sokerialkoholilla, voitaisiin rakennetta edelleen keventää siirtymällä teräksestä alumiiniin. Lämpöakun eristämiseen tulee kiinnittää erityistä huomiota.

Ksylitolin sulamispiste saatiin laskettua halutulle alueelle seostamalla sitä erythritolilla, mutta sitä ei saatu sulakiteytymään luotettavasti. Arabitoli ja d-adanitoli kiteytyivät nopeammin kuin ksylitoli, mutta eivät nekään riittävän nopeasti käytännön sovelluksiin. Erythritoli saatiin toimimaan luotettavasti, mutta sen sulamispiste on yli 100 astetta.

Kehitetty lamellilämmönvaihdin toimi hyvin pakokaasujen lämmön talteenotossa ja sillä saatiin lämpöakku ladattua sekä laboratorio- että kenttäkokeissa. Pakokaasujen lämmön talteenoton avulla voitiin käytännössä korvata Ebersprecher-lisälämmitin, kun ulkoilman lämpötila oli – 15 astetta. Lämpöakun paremmalla eristyksellä olisi mahdollista myös korvata lisälämmitin moottorin esilämmityksessä.

Pakokaasujen lämmöllä ladatulla lämpöakulla saatiin laboratorio-oloissa merkittävästi pienennettyjä kylmäkäynnistyksen pakokaasupäästöjä ja polttoaineenkulutusta. Sen sijaan kylmäksi purkautunut lämpöakku hidastaa moottorin lämpeämistä ja lisää pakokaasupäästöjä.

Laaditut matemaattiset mallit kuvaavat hyvin laboratorioprototyyppien toimintaa ja niitä voidaan jatkossa käyttää lämpö- ja kylmäakkujen suunnittelun apuvälineinä.

Lähdeviitteet

Alanen, R., Heikkinen, J., Keskinen, J., Laitinen, A., Rämä, M., Sipilä, K., Wikström, L., 2007. SES - Smart Energy Storages. Intelligent Products and Systems. Technology theme - Final report. Ventä, O. (ed.). VTT Publications 635. VTT. Espoo (2007) , pp. 151 – 176
<http://www.vtt.fi/inf/pdf/publications/2007/P635.pdf>

Carpentier, L., Desprez, S. & Descamps, M. Crystallization and glass properties of pentitols. Xylitol, adonitol, arabitols. Journal of thermal analysis and calorimetry 73(2003)2, pp. 577-586.

climator.com, <http://www.climator.com>

cristopia.com, <http://www.cristopia.com>

Diehl, P., Haubner, F., Klopstein, S. & Koch, F., Exhaust heat recovery system for modern cars, SAE International, Publication 2001-01-1020.

Diogo, H.P., Pinto, S.S. & Moura Ramos, J.J. Slow molecular mobility in the crystalline and amorphous solid states of pentitols: a study by thermally stimulated depolarisation current and by differential scanning calorimetry. Carbohydrate research 342(2007)7, pp. 962-969

epsLtd.co.uk, <http://www.epsLtd.co.uk>

Finlex, 1981, <http://www.finlex.fi/fi/sopimukset/sopsteksti/1981/19810048>.

Kauranen, P., Peippo, K., Lund, P.D, Solar Energy 46 (1991) 275-278.

Keinänen, M., Diplomityö, TKK Sovelletun termodynamiikan laboratorio 2007.

Kytö, M., Pellikka, A., MATINE A1996/1.

Matsui, T., Yoshida, M., Yamasaki, H. & Hatate, Y. Thermal properties of multicomponent fatty acids as solid-liquid phase change materials for cooling applications, Chemical engineering communications 194(2007)1, pp. 129-139

Motiva.fi, <http://www.motiva.fi>

pcpaustralia.co.au, <http://www.pcpaustralia.com.au/>

Peurla, A.. Lämpövaraajien materiaalikehitys. Diplomityö. TTY Materiaalitekniikan koulutusohjelma 2009

Poutot, B., Exhaust for internal combustion engine, Patentihakemus WO2004/097192.

Rubitherm.com, <http://www.rubitherm.com>

Sandnes, B., Solar Energy 80 (2006) 616-625.

Sari, A. & Karaipekli, A. Preparation and thermal properties of capric acid/palmitic acid eutectic mixture as a phase change energy storage material, *Materials letters* 62(2008)6-7, pp. 903-906

Seppälä A, Saari K, and Lampinen MJ. 2008. Nesteiden alijäähtyminen ja ilmiön hyödyntäminen lämmön varastointiin. *TKK Sovellettu termodynamiikka*, **156**, Espoo.

Shilei, L., et al., *Energy and Buildings* 28 (2006) 708-711.

sglcarbon.com, <http://www.sglcarbon.com>

Sharma, S.D. et al., *Solar Energy* 78 (2005) 416-426.

Sharma, S.D., Sagara, K., *Int. J. Green Energy* 2 (2005) 1-56.

Tuomaala P. Implementation and evaluation of air flow and heat transfer routines for building simulation tools. Doctoral Thesis. Espoo 2002, VTT Publications; 471 ISBN 951-38-5995-9; 951-38-5996-7 <http://www.vtt.fi/inf/pdf/publications/2002/P471.pdf>

va-q-tec.com, <http://www.va-q-tec.com>

Vasiliev, L.L. et al., *Appl. Therm. Eng.* 20(2000) 913-923.