

دوفصلنامه علمی - ترویجی کارافن

شماره چهل و چهارم، پاییز و زمستان 1397 (صص 26-13)

شاپای چاپی: 2382-9796 شاپای الکترونیکی: 2538-4430

<http://karafan.tvu.ac.ir>



پیشینه دمایی: روشی ساده و ارزان برای تعیین خواص حرارتی مواد تغییر فاز دهنده

محمد مهدی افصیحی*

دانشیار، دانشگاه شهید باهنر کرمان، دانشکده مهندسی، کرمان، ایران

طیبه چراغی سپهوند

دانشجوی دکتری مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند، آذربایجان شرقی، ایران

تاریخ پذیرش نهایی: 1397/08/26

تاریخ دریافت مقاله: 1397/06/19

چکیده

گرمای نهان، انرژی قابل توجهی است که هنگام تغییر فاز در جسم ذخیره یا آزاد می‌شود. برای طراحی فرایندهای مبتنی بر تغییر فاز لازم است خواص حرارتی مواد تغییر فاز دهنده در دو حالت مایع و جامد تعیین شود. در این پژوهش، از روش کم‌هزینه پیشینه دمایی برای تعیین خواص حرارتی استفاده شده است. گرماهای نهان و دمای ذوب/انجماد و ظرفیت گرمایی ویژه ماده تغییر فاز دهنده پلی اتیلن گلیکول 6000 با استفاده از روش پیشینه دمایی اندازه‌گیری و داده‌های به‌دست‌آمده با نتایج حاصل از دستگاه DSC مقایسه شده است. با تعیین دقیق نقاط شکست نمودار، داده‌های به‌دست‌آمده از روش پیشینه دمایی، با خطای ناچیز و قابل قبولی به داده‌های حاصل از DSC نزدیک بودند.

واژگان کلیدی:

پلی اتیلن گلیکول، خواص حرارتی، روش پیشینه دمایی، مواد تغییر فاز دهنده.

* نویسنده مسئول مکاتبات: afsahi@uk.ac.ir

1. مقدمه

برای تعیین خواص حرارتی مواد از جمله گرمای نهان ذوب، گرمای ویژه و نقطه ذوب، روش‌های مختلفی وجود دارد که متداول‌ترین آن‌ها آنالیز دیفرانسیلی گرمایی (DTA)¹ و گرماسنج روبشی تفاضلی (DSC)² است. روش‌های نامبرده به‌خوبی توسعه یافته‌اند، ولی محدودیت‌هایی به شرح زیر دارند:

❖ مقدار نمونه‌هایی که با این روش‌ها آزمایش می‌شوند، ناچیز است (1-10 mg) و ممکن است برخی ویژگی‌های ترموفیزیکی نمونه‌ها نسبت به توده ماده‌ای که در سیستم‌های عملی استفاده می‌شود، متفاوت باشد؛ برای مثال، در فرایندهای تغییر فاز جامد - مایع بیشتر مواد مرکب، به‌ویژه نمک‌های هیدراته، اگر ماده تغییر فاز دهنده (PCM)³ داخل ظرف کوچکی قرار داده شود، درجه سابکولینگ PCM افزایش می‌یابد.⁽¹³⁾

❖ تجهیزات نامبرده گران‌قیمت هستند و بنابراین هزینه مربوط به تعیین خواص حرارتی به کمک این روش‌ها بالاست.⁽¹³⁾

❖ روش‌های DTA و DSC نمی‌توانند همه خواص حرارتی گرمای نهان ذوب، گرمای ویژه و هدایت حرارتی نمونه را در یک آزمایش اندازه‌گیری کنند. همچنین مشاهده واضح فرایند تغییر فاز یک نمونه PCM در طول اندازه‌گیری با این روش‌ها مشکل بوده و لازم است این اندازه‌گیری در زمان‌های مختلف انجام شود.⁽¹³⁾

❖ در روش پیشینه دمایی⁴، با استفاده از داده‌های به‌دست‌آمده از تجهیزات آزمایشگاهی ساده و ارزان، می‌توان هم‌زمان نقطه ذوب، درجه سابکولینگ، گرمای نهان ذوب، ظرفیت گرمایی ویژه و هدایت حرارتی نمونه مورد مطالعه را اندازه‌گیری کرد.

ین پینگ و یی⁽¹³⁾ نخستین بار از این روش برای اندازه‌گیری انتالپی تغییر فاز تعدادی از مواد تغییر فاز دهنده استفاده کردند. در ادامه، حسن و همکاران⁽²⁾ خواص حرارتی پنج نوع PCM مختلف را برای استفاده در سیستم‌های فوتوولتائیک⁵ با روش DSC و پیشینه دمایی مورد آزمایش قرار دادند و از بین آن‌ها، مخلوط اوتکتیک کاپریک - لوریک اسید به‌عنوان مناسب‌ترین گزینه انتخاب شد. استانکویک و کریاکو⁽⁸⁾ با استفاده از روش پیشینه دمایی بهبود یافته و کدنویسی کامپیوتری، ویژگی‌های حرارتی ماده آلی با نام تجاری RT21 و ماده غیرآلی با نام تجاری SP22 A17 را مورد بررسی قرار دادند. نتیجه آن بود که خواص حرارتی به‌دست‌آمده از روش پیشینه دمایی تحت تأثیر شیوه چیدمان مجموعه و

پردازش داده‌ها قرار دارد. راتگبر و همکارانش⁽⁶⁾ با استفاده از روش DSC و پیشینه دمایی، ویژگی‌های حرارتی مانند محدوده ذوب، درجه سابکولینگ و گرمای نهان - نه PCM‌های مختلف - را مطالعه کردند و به این نتیجه رسیدند که این دو روش برای تعیین دقیق ویژگی‌های حرارتی لازم و مکمل هم هستند. لازارو و همکارانش⁽⁵⁾ با استفاده از مواد استاندارد با خواص مشخص مانند آب، گالیم و هگزادکان، ویژگی‌های حرارتی دو نوع PCM به نام‌های RT27 و مخلوط سدیم استات تری هیدرات - گرافیت را اندازه‌گیری کردند. نتایج نشان می‌داد که روش پیشینه دمایی، روش مناسب و موفقی برای آنالیز PCM‌های مختلف است. بروتین و همکارانش⁽¹⁾ برای تعیین خواص حرارتی محلول دوغابی تغییر فاز دهنده (PCS)⁶، از دوفازی نرمال - ایکوزان کپسوله‌شده و آب با درصد وزنی‌های مختلف استفاده کردند. آن‌ها داشتن اطلاعات در مورد پدیده ته‌نشینی و دوفاز شدن را برای صحت نتایج T-history ضروری دانستند. جانسون و همکارانش⁽⁴⁾ این روش را برای محاسبه گرمای نهان و ظرفیت گرمایی فاز جامد و مایع مخلوط دو ماده آلی و مخلوط دو نمک به کار بردند و اظهار داشتند، تعیین دقیق نقطه پایان تغییر فاز مشکل است. تان و همکارانش⁽⁹⁾ PCM آلی درون لوله‌های مسی عایق‌بندی‌شده را با دو قطر متفاوت و سه مکان مختلف سنسور (بالا، وسط و انتها) مدل کردند. آنان دریافتند چشم‌پوشی از توده گرمایی⁷ منجر به خطای سیستماتیک می‌شود و پیشنهاد کردند در آزمایش‌ها از نسبت بالای توده حرارتی PCM به لوله استفاده شود، وگرنه موجب کاهش مقدار گرمای نهان محاسبه‌شده می‌شود. همچنین استفاده از داده‌های ظرفیت گرمایی لوله و PCM در مراجع باید براساس فشار درون لوله باشد. ازسوی دیگر، مدل‌سازی سه‌بعدی نتایج بهتری می‌دهد و انتقال حرارت هم‌رفتی درون PCM، پدیده هیستریزس، گرمای سرد شدن فلز، نوسان‌های دمای محیط، ظرفیت گرمایی عایق و دقت اندازه‌گیری سنسور نیز باید مورد توجه قرار گیرد.

در حالت کلی می‌توان گفت، اصلاح روش T-history به‌منظور دستیابی به نتایج دقیق‌تر و واقعی‌تر، از طریق اصلاح وسایل و ستاپ آزمایشگاهی، محیط آزمایش و روش‌های اندازه‌گیری، توجه به برخی ویژگی‌ها همچون درجه سابکولینگ و اصلاح فرمول‌ها از طریق توجه به مشتق نمودار، زمان انجام آزمایش، جرم و ظرفیت گرمایی لوله آزمایش، وابستگی ظرفیت گرمایی به دما، در نظر گرفتن گرمای محسوس هنگام تغییر فاز، تعیین نقطه مرزی برای مواد دارای سابکولینگ و غیره و همچنین بررسی میزان صحت این روش برای یافتن ویژگی‌های حرارتی مواد مختلف با ویژگی‌های خاص، مورد نظر محققان بوده است.⁽⁷⁾

هدف از انجام این تحقیق، به‌دست‌آوردن خواص حرارتی همچون گرمای نهان ذوب/انجماد و محدوده دمایی ذوب و انجماد برای پلی اتیلن گلیکول 6000 (PEG) با استفاده از روش پیشینه

دمایی و مقایسهٔ مقادیر به دست آمده با نتایج حاصل از آزمایش‌های DSC است. همچنین در این تحقیق، با استفاده از روش پیشینه دمایی، ظرفیت گرمایی میانگین برای فازهای مایع و جامد به دست آمد. در تحقیقات چند سال اخیر، تعیین محدودهٔ مساحت‌های زیر نمودار (نقاط شکست نمودار) امری چالش برانگیز بوده است؛ از این رو در تحقیق حاضر، یافتن محل دقیق نقاط مرزی بازه‌ها با استفاده از روش مرحله به مرحله توضیح داده شده است و با به دست آوردن نقاط شکست، نتایج دقیق‌تری به دست آمده است. از سوی دیگر، روش انجام آزمایش پیشینه دمایی به صورت گام به گام و واضح بررسی شده است. با تعیین دقیق نقاط شکست نمودار پیشینه دمایی نیز، داده‌های به دست آمده از آن روش با خطای ناچیز و قابل قبولی به داده‌های حاصل از DSC نزدیک بودند.

2. روش‌شناسی

2-1. مواد

در این پژوهش از پلی اتیلن گلیکول 6000 به عنوان مادهٔ تغییر فاز دهنده استفاده شد. پلی اتیلن گلیکول پلیمری با فرمول عمومی $C_{2n}H_{4n+2}O_{n+1}$ و دمای ذوب متناسب با وزن مولکولی است. اگر پلی اتیلن گلیکول به درستی مورد استفاده قرار گیرد و از فرایندهای تخریب اکسایشی و آبکافتی در امان باشد، پلیمر پایداری است.⁽¹⁴⁾ این ماده به علت گرمای نهان ذوب بالا، خاصیت ذوب متجانس و غیر خورنده بودن، مادهٔ تغییر فاز دهندهٔ مناسبی به شمار می‌رود.⁽¹²⁾ همچنین به علت دانسیته ذخیره انرژی بالا، دمای تغییر فاز مناسب، قیمت پایین و بی خطر بودن، ترکیب مناسبی برای ذخیره سازی انرژی خورشیدی است.⁽¹²⁾

2-2. دستگاه‌ها و روش‌ها

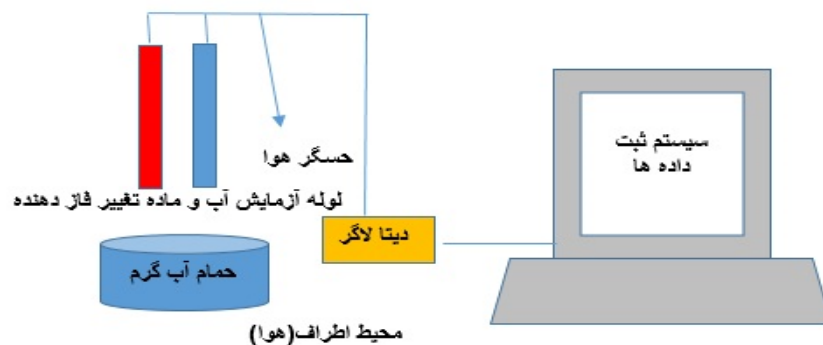
2-2-1. آزمایش‌های تعیین خواص حرارتی با DSC

گرمای نهان ذوب و انجماد مربوط به PEG خالص با استفاده از دستگاه گرماسنج روبشی تفاضلی (DSC) Mettler Toledo مدل e832 اندازه‌گیری شد. جرم نمونه در این آزمایش برای PCM خالص 16 میلی گرم بود. نمونه در دستگاه DSC در محیط نیتروژن با نرخ حرارتی $5^\circ\text{C}/\text{min}$ و در محدوده دمایی $0-100^\circ\text{C}$ قرار گرفت.

2-2-2. آزمایش‌های تعیین خواص حرارتی با روش پیشینه دمایی

در روش پیشینه دمایی مطابق شکل 1، دو استوانهٔ مدرج حاوی نمونه (جسم مرجع که معمولاً آب در

نظر گرفته می‌شود، و PCM) که پیش‌تر تا دمای مشخص T_0 (دمایی بالاتر از نقطه ذوب PCM) گرم شده‌اند، ناگهان در محیط بزرگی مانند هوا که دمایش T_{∞} است، سرد می‌شوند. انتقال حرارت با همرفت طبیعی بین نمونه‌ها و هوا رخ می‌دهد. به‌منظور داشتن ضریب انتقال حرارت همرفت طبیعی یکسان، ظروف با شکل و وضعیت یکسان انتخاب می‌شوند. انتقال حرارت از نمونه‌ها در سه وضعیت مایع، در حال تغییر فاز از مایع به جامد و در شرایط جامد صورت می‌گیرد. در طول فرایند سرمایش، دمای محیط و دمای دو نمونه (PCM و مرجع) اندازه‌گیری و نتایج با دیتالاگر Testo مدل T4 174 به کامپیوتر انتقال یافتند. دقت اندازه‌گیری دمایی این دستگاه، یک‌دهم درجه سانتی‌گراد و خطای آن بین 0/5 تا 1/5 درجه سانتی‌گراد است. بازه زمانی اندازه‌گیری دما یک ثانیه در نظر گرفته شد. به کمک روابط موجود، داده‌ها و نمودار ثبت‌شده از دماهای جسم مرجع و PCM، می‌توان خواص حرارتی مربوط به PCM را به دست آورد.



شکل 1. چیدمان مربوط به آزمایش‌های پیشینه دمایی

فرضیه‌های به‌کاررفته در این روش عبارتند از:

• از مقاومت حرارتی لوله آزمایش صرف‌نظر شده است؛

• عدد بایوت ($Bi = hR / 2k$) باید کمتر از 0/1 باشد تا بتوان توزیع دما در نمونه را فشرده⁸ در نظر گرفت. در رابطه بایوت، R شعاع لوله، k ضریب هدایت حرارتی PCM و h ضریب انتقال حرارت همرفتی هوای بیرون لوله است.⁽¹³⁾ در اینجا شعاع لوله 4 میلی‌متر، ضریب انتقال حرارت همرفتی هوای بیرون لوله شیشه‌ای $5 < h_{air} < 6 \text{ W/m}^2\text{K}$ و ضریب هدایت حرارتی پلی اتیلن گلیکول خالص اندازه‌گیری‌شده توسط دستگاه KD_2 ، برابر با $0/182 \text{ W/m.K}$ است. با جای‌گذاری مقادیر گفته‌شده خواهیم داشت: $Bi = hR / 2K = 0/065$ با توجه به اینکه عدد بدون بعد فوق کمتر از 0/1 به دست آمد، می‌توان سیال را به‌صورت فشرده در نظر گرفت. همچنین ظرفیت گرمایی ویژه شیشه $0/84 \text{ kJ/kg.K}$ است.⁽³⁾

در آزمایش‌های انجام‌شده، وزن لوله آزمایشگاهی حاوی آب 20/99 گرم، وزن آب مورد استفاده به‌عنوان شاهد 14/61 گرم و جرم PCM خالص 20/91 گرم بود.

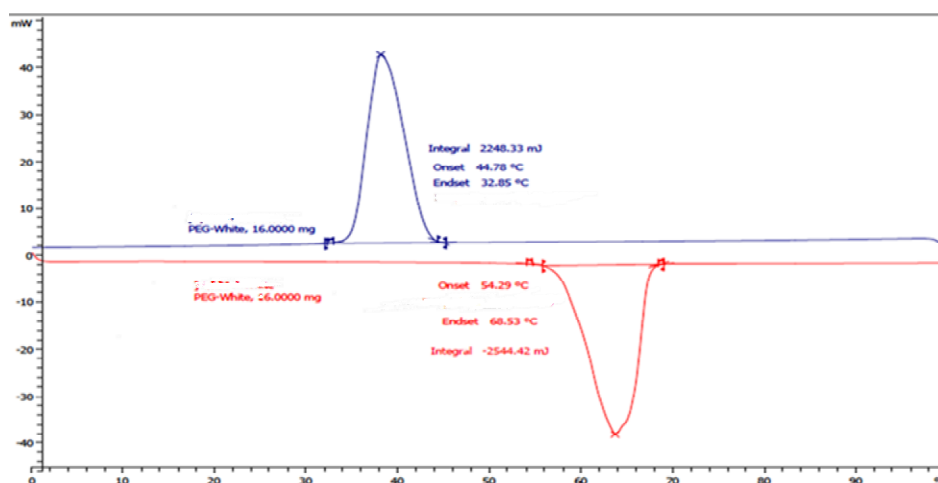
3. یافته‌ها

3-1. یافته‌های حاصل از آزمایش DSC

در شکل 2، نمودارهای حاصل از آزمایش DSC برای PCM خالص نشان داده شده است. در هر کدام از این شکل‌ها، با توجه به علامت مقدار سطوح زیر نمودار مشخص می‌شود نمودار بالایی مربوط به فرایند ذوب و نمودار پایینی مربوط به فرایند انجماد است. با دقت در این شکل‌ها مشخص می‌شود که محدوده فرایند ذوب و انجماد بر هم منطبق نبوده و دارای پدیده هیستریزیس است. گرمای نهان از طریق اندازه‌گیری سطح زیر نمودار محاسبه می‌شود. محدوده ذوب و انجماد، نقاط آغاز و پایان منحنی‌ها هستند. نتایج به‌دست‌آمده از این نمودار در جدول 1 آورده شده است. مقادیر گرمای نهان، از طریق تقسیم مقادیر سطوح زیر نمودار بر مقادیر جرمی به دست آمده‌اند.

جدول 1. نتایج آزمایش DSC مربوط به نمونه‌های خالص پلی اتیلن گلیکول

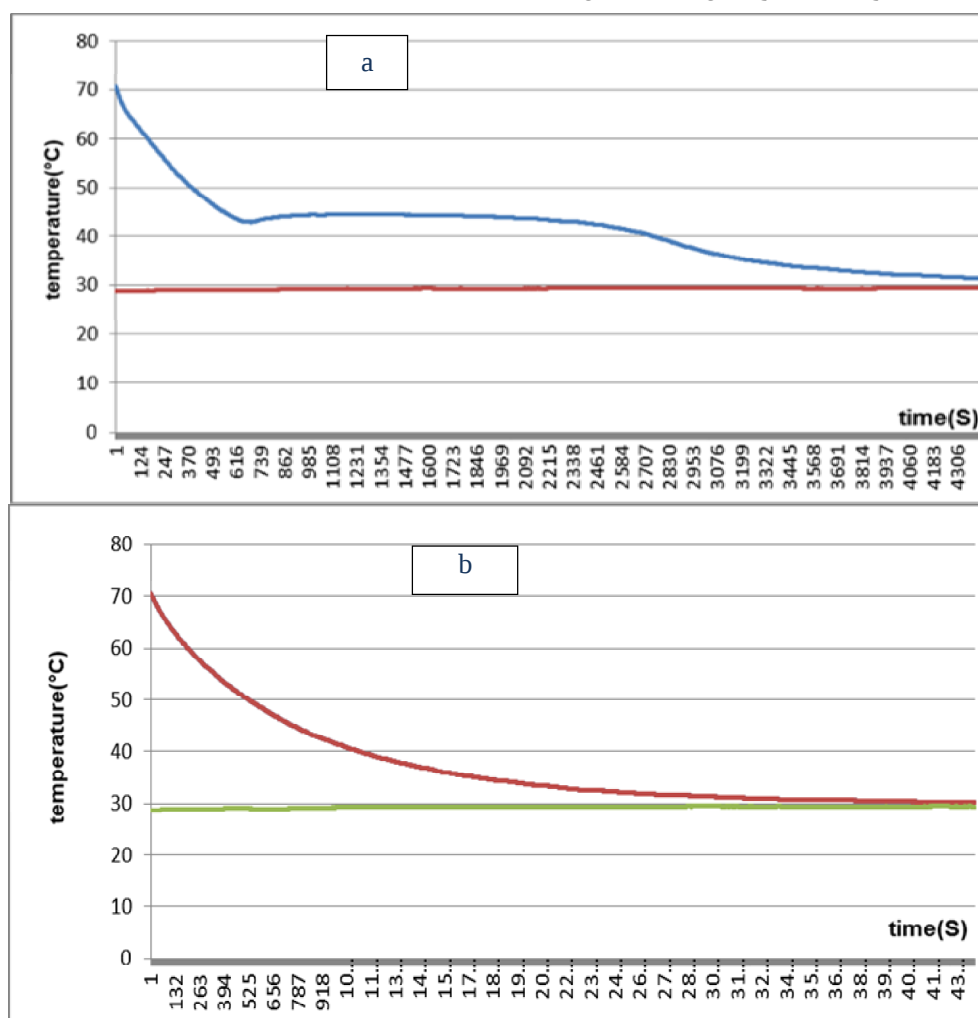
خواص حرارتی نمونه	محدوده دمایی ذوب (°C)	محدوده دمایی انجماد (°C)	گرمای نهان ذوب (J/g)	گرمای نهان انجماد (J/g)
پلی اتیلن گلیکول خالص	32/85 - 44/78	54/29-68/53	140/52	159/02



شکل 2. نمودار DSC مربوط به پلی اتیلن گلیکول خالص

3-2. یافته‌های آزمایش‌های حاصل از روش پیشینه دمایی

داده‌های دمایی برحسب زمان مربوط به آزمایش پیشینه دمایی که توسط دستگاه دیتالاگر ثبت شده‌اند، به صورت نمودارهای شکل 3 (a و b) به دست آمده‌اند. با توجه به شکل 3a مربوط به نمونه پلی اتیلن گلیکول خالص می‌توان دریافت که دارای مختصری سابکولینگ است. دمای سابکولینگ یعنی اختلاف دمای آغاز انجماد (کمترین دمای PCM در حالت مایع) و دمای تغییر فاز PCM که با یک خط تقریباً صاف در شکل 3a مشخص شده است.



شکل 3. نمودار پیشینه دمایی برای (a) پلی اتیلن گلیکول خالص و (b) ماده مرجع (آب)

در شکل‌های 4 و 5 دماهای T_0 تا T_3 و دماهای T_r و T_s وجود دارد که این دماها عبارتند از:

T_0 : دمای آغاز آزمایش (دمای اولیه هنگام قرار گرفتن نمونه در محیط)؛

T_1 : دمای آغاز تغییر فاز مایع به جامد (دمای شروع تغییر فاز)؛

T_2 : دمای پایان تغییر فاز مایع به جامد؛

T_3 : دمای ماده مرجع متناظر با دمای پایان تغییر فاز PCM (در حقیقت این دما معادل با دمای

T_R است که در نمودار مربوط به پیشینه دمایی PCM طرح می‌شود)؛

T_s : دمای ماده مرجع متناظر با دمای شروع تغییر فاز PCM؛

T_r : دمای ماده مرجع متناظر با دمای پایان تغییر فاز PCM.

با رسم نمودار پیشینه دمایی مربوط به PCM در نرم‌افزار اکسل، داده‌های مربوط به نقاط حساس مختلف به دست می‌آیند. ابتدا مکان‌نما را روی نقاط شکست نمودار می‌بریم و مشاهده می‌کنیم کنار آن باکسی باز می‌شود که زمان نقاط شکست را به طور تقریبی نشان می‌دهد، زیرا با اندکی تکان خوردن مکان‌نما، داده‌ها تغییر می‌کند.

حال در داده‌های موجود در نرم‌افزار اکسل، زمان‌های تقریبی را جست‌وجو کرده و در همسایگی آنها مقادیر نقاط شکست را به‌طور دقیق پیدا می‌کنیم. برای مواد دارای سابکولینگ، مطابق شکل‌های موجود در مراجع، نقطه شکست اول، همان نقطه سابکولینگ است.⁽¹³⁾ نقطه سابکولینگ دمایی است که مقدارش از دماهای قبل و بعد از آن کمتر است، یعنی پیش از آن دما روند نزولی و پس از آن روند صعودی دارد. نقطه شکست دوم (T_2) نیز با استفاده از داده‌های به‌دست‌آمده مشخص می‌شود. این نقطه جایی است که پیش از آن دما تقریباً ثابت و پس از آن روند سریع کاهشی دارد و نشان‌دهنده پایان فرایند تغییر فاز و آغاز فرایند کاهش دمای جامد است. پیشنهاد می‌شود از معادله منحنی چند بار مشتق گرفته شود و برابر صفر قرار دهیم تا این نقطه دقیقاً مشخص شود، زیرا در این نقطه تغییر شیب و انحنا وجود دارد. با قراردادن لوله آزمایش حاوی PCM در دمای محیط، سرانجام دمای آن به دمای محیط می‌رسد، اما دمای پایان محاسبات (T_3) مطابق آنچه در شکل‌های موجود در مرجع آمده است،⁽¹³⁾ بدین ترتیب تعیین می‌شود. پس از یافتن T_2 و t_2 ، در داده‌های دمایی موجود در نرم‌افزار اکسل مربوط به مرجع، دمای ماده مرجع را در زمان t_2 خوانده که برابر T_r است. آنگاه به سراغ داده‌های دمایی موجود در نرم‌افزار اکسل مربوط به نمونه رفته، نقطه‌ای را پیدا کرده که دمای آن با T_r یکسان است و زمان مربوط به آن را می‌خوانیم که همان t_3 (زمان متناظر با انتهای A_3) و دمای متناظر با آن T_3 است که برابر با T_r است. بدین ترتیب محدوده سطوح مشخص می‌شوند و مساحت‌ها به روش عددی قابل محاسبه می‌شوند.

همچنین در شکل‌های 4 و 5 سطوح A_1 و A_3 و سطوح A_1' و A_2' وجود دارند که عبارتند از:

A_1 : مساحت زیر نمودار تغییر دمایی از دمای بالا در حالت مایع تا شروع تغییر فاز؛

A_2 : مساحت زیر نمودار تغییر فاز از مایع به جامد؛

A_3 : مساحت زیر نمودار تغییر دمایی از نقطه پایان انجماد تا پایان آزمایش؛

A_1' : مساحت زیر نمودار ماده مرجع بین دماهای آغاز آزمایش تا شروع تغییر فاز PCM؛

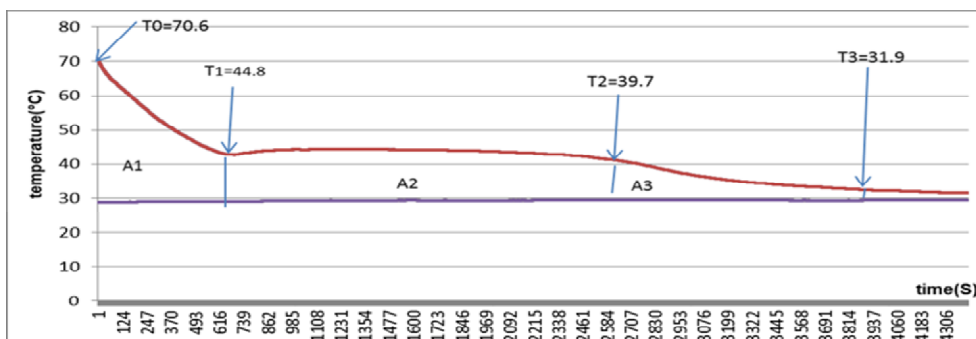
A_2' : مساحت زیر نمودار ماده مرجع بین دماهای آغاز و پایان تغییر فاز PCM.

با دقت در نمودارهای پیشینه دمایی می‌توان دریافت مساحت‌های به‌کاررفته در روابط 1 تا 4، مساحت واقع‌شده در بین نمودارهای پیشینه دمایی نمونه‌ها و خط دمای ثابت مربوط به هوا هستند؛ از این‌رو برای محاسبه سطوح لازم است ابتدا داده‌های دمایی مربوط به هوا، از داده‌های دمایی مربوط به پلی اتیلن گلیکول خالص و آب کم شوند؛ سپس با عبور بهترین منحنی از میان داده‌های به‌دست‌آمده از این تفریق در نرم‌افزار متلب و اکسل و انتگرال‌گیری معین بین دو زمان مختلف (مرز سطوح)، مساحت مربوط به این سطوح محاسبه شوند. منحنی‌های فیت‌شده بر روی داده‌های مربوط به پلی اتیلن گلیکول خالص به صورت یک چندجمله‌ای از درجه 8 و برای آب به‌عنوان مرجع یک چندجمله‌ای از درجه 5 به دست آمد. گفتنی است مقادیر دقیق نقاط شکست، مربوط به آغاز و پایان مرحله تغییر فاز هستند که تغییر دما در این مرحله ناچیز است؛ بنابراین دمای مربوط به نقاط شکست با دقت یک‌دهم درجه سانتی‌گراد در یک بازه زمانی چندثانیه‌ای بدون تغییر باقی می‌مانند؛ یعنی طی یک بازه زمانی چندثانیه‌ای حتی یک‌دهم درجه سانتی‌گراد هم تغییر دمایی وجود ندارد. بهترین و دقیق‌ترین نتایج برای خواص حرارتی، زمانی به دست می‌آید که نخستین دمای مورد نظر در بازه زمانی مربوط به نقطه شکست را مرز سطوح در نظر بگیریم.

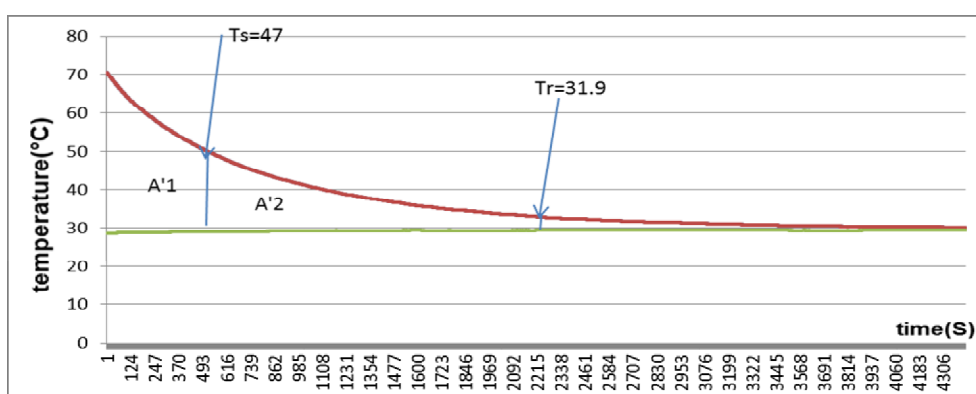
مقدار دقیق سطوح A_1 ، A_2 ، A_3 ، A_1' ، A_2' به ترتیب برای آزمایش‌های انجام‌شده در جدول 2 نشان داده شده است. واحد این مساحت‌ها $^{\circ}\text{C}$ است.

جدول 2. مقادیر سطوح زیر نمودار به‌دست‌آمده مربوط به آزمایش پیشینه دمایی

شماره آزمایش	$A_1(^{\circ}\text{C})$	$A_2(^{\circ}\text{C})$	$A_3(^{\circ}\text{C})$	$A_1'(^{\circ}\text{C})$	$A_2'(^{\circ}\text{C})$
1	70137/61	1680/174	42237/100	3295/68	4507/42



شکل 4. نمایش مساحت‌ها و دماهای مربوط به نمونه خالص



شکل 5. نمایش مساحت‌ها و دماهای مربوط به ماده مرجع

خواص حرارتی به کمک معادلات زیر و با توجه به شکل‌های 4 و 5 محاسبه خواهد شد. (13)

$$C_{p,s} = \frac{m_w C_{p,w} + m_t C_{p,t} \frac{A_2}{A_{2f}}}{m_p} - \frac{m_t}{m_p} C_{p,t} \quad (1)$$

$$C_{p,l} = \frac{m_w C_{p,w} + m_t C_{p,t} \frac{A_1}{A_{1f}}}{m_p} - \frac{m_t}{m_p} C_{p,t} \quad (2)$$

$$H_m = \frac{m_w C_{p,w} + m_t C_{p,t} \frac{A_2}{A_{1f}}}{m_p} (T_0 - T_s) \quad (3)$$

در معادلات فوق C_p ظرفیت گرمایی ویژه متوسط، m جرم ماده، H آنتالپی تغییر فاز و اندیس‌های w, s, l و t به ترتیب بیان‌کننده حالت مایع، حالت جامد، آب و ذوب هستند.

به کمک داده‌های به دست آمده از پیشینه دمایی و همچنین روابط 1 تا 4 می‌توان گرمای ویژه حالت جامد، گرمای ویژه حالت مایع و گرمای نهان ذوب در دو آزمایش را به دست آورد. برای PCM بدون سابکولینگ که در آن محدوده دمایی فرایند تغییر فاز بین T_{m1} و T_{m2} است، عبارات $C_{p,s}$ و $C_{p,l}$ مشابه موارد بالاست، اما گرمای نهان ذوب باید به شکل معادله 4 بازنویسی شود:

$$H_m = \frac{m_w C_{p,w} + m_t C_{p,t} \frac{A_2}{A_1}}{m_p} (T_0 - T_{m,1}) - \frac{m_t C_{p,t} (T_{m,1} - T_{m,2})}{m_p} \quad (4)$$

داده‌های مرتبط با آزمایش پیشینه دمایی بر روی پلی اتیلن گلیکول در جدول 3 نمایش داده شده است:

جدول 3. مقادیر خواص حرارتی به دست آمده از آزمایش پیشینه دمایی

شماره آزمایش	گرمای نهان ذوب (kJ/kg)	ظرفیت گرمایی ویژه فاز مایع (kJ/kg.K)	ظرفیت گرمایی ویژه فاز جامد (kJ/kg.K)
1	142/78	0/777	3/936

حال خواص حرارتی PCM به دست آمده از روش پیشینه دمایی را می‌توان با داده‌های به دست آمده از DSC مقایسه کرد. این مقایسه در جدول 4 ارائه شده است:

جدول 4. مقایسه نتایج به دست آمده از آزمایش DSC و پیشینه دمایی

خاصیت حرارتی	نتیجه حاصل از آزمایش DSC	نتیجه حاصل از آزمایش پیشینه دمایی	درصد خطا
گرمای نهان ذوب PEG(kJ/kg)	140/78	142/78	1/4
محدوده دمایی ذوب PEG (°C)	32/85-44/78	39/7-44/8	نقطه آغاز ذوب اختلاف کمی دارد ولی پایان آن بدون اختلاف است

اختلاف در دماهای ذوب به دست آمده از دستگاه DSC و پیشینه دمایی را می‌توان به خطای دستگاهی، دیتالاگر و نیز به پدیده‌های سابکولینگ و هیستریزس نسبت داد. از داده‌های جدول 4 می‌توان نتایج زیر را تفسیر کرد:

1. با وجود اختلاف در دماهای ذوب به دست آمده از دستگاه DSC و روش پیشینه دمایی، هر دو روش اندازه‌گیری، کاهش محدوده دمایی ذوب و کاهش گرمای نهان ذوب را نشان می‌دهند؛
2. با وجود اختلاف در دماهای ذوب به دست آمده از دستگاه DSC و پیشینه دمایی، گرماهای نهان ذوب به دست آمده از دو روش، اختلاف اندکی با هم دارند، زیرا طبق فرمول محاسبه گرمای نهان ذوب در روش پیشینه دمایی، ابتدا سطوح مورد محاسبه قرار می‌گیرند که برای محاسبه آن‌ها تفاوت بین دو دما در هر لحظه اندازه‌گیری می‌شود؛ به همین علت (محاسبه اختلاف دما با یک دستگاه) خطای دستگاه از میان می‌رود. سپس سطوح بر هم تقسیم می‌شوند که باز هم به کاهش خطای مقادیر کسرها می‌انجامد و در نهایت، در اختلاف دو دما ضرب می‌شود که این مورد هم بدون خطاست. خطاهای به دست آمده مطابق مقادیری که در مرجع شماره 12 آمده است، قابل قبول هستند.

4. نتیجه گیری

در این پژوهش دو روش آنالیز حرارتی DSC و پیشینه دمایی برای تعیین خواص حرارتی ماده تغییر فاز دهنده پلی اتیلن گلیکول به کار گرفته شد. اختلاف در محدوده دمای ذوب به خطای اندازه گیری و پدیده های سابکولینگ و هیستریزیس نسبت داده شد. مقادیر گرمای نهان ذوب به دست آمده از هر دو روش، $1/4$ درصد با هم اختلاف داشتند که خطای قابل قبولی برای روش پیشینه دمایی است. ظرفیت حرارتی فاز جامد و مایع از طریق آزمایش پیشینه دمایی برای PEG به ترتیب $0/777$ و $3/936$ kJ/kg.K به دست آمد؛ در نتیجه می توان گفت با تعیین دقیق نقاط مرزی در روش پیشینه دمایی، می توان به داده ها و نتایج دقیق تری دست یافت.

تقدیر و تشکر

بر خود لازم می دانم از زحمات بی دریغ دکتر اسماعیل دره زرشکی و همکاری های دلسوزانه دکتر محمد طاهر و مهندس هادی نجارزاده، نهایت تشکر و قدردانی را به عمل آورم. توفیق و سربلندی این بزرگواران را در دنیا و آخرت از درگاه خداوند بزرگ آرزو مندم.

پی نوشت ها

1. Differential Thermal Analyze
2. Differential Scanning Calorimetry
3. Phase Change Material
4. T-history
5. Photovoltaics
6. Phase Change Slurry
7. Thermal Mass
8. Lumped

منابع

1. احمدی، ل. س.، بهرامی، ا. و کوکی، م. (1391)، «بررسی عملکرد حفاظت گرمایی مواد تغییر دهنده فاز بر پایه پلی اتیلن گلیکول»، مجله علوم و تکنولوژی پلیمر، 25 (3)، 193-202.
2. Brütting, M., Vidi, S., Hemberger, F., & Ebert, H. P. (2019), "Dynamic T-History method - A dynamic thermal resistance for the evaluation of the enthalpy-temperature curve of phase change materials", *Thermochimica Acta*, 671, 161-169, doi: <https://doi.org/10.1016/j.tca.2018.10.030>
3. Hasan, A., McCormack, S. J., Huang, M. J., & Norton, B. (2014), "Characterization of phase change materials for thermal control of photovoltaics using Differential Scanning Calorimetry and Temperature History Method", *Energy Conversion and Management*, 81, 322-329. doi: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2014.02.042>
4. Holman, J. (1997), *Heat transfer*, 6-th edition: McGraw-Hill.
5. Jansone, D., Dzikevics, M., & Veidenbergs, I. (2018), "Determination of thermophysical properties of phase change materials using T-History method", *Energy Procedia*, 147, 488-494, doi: <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2018.07.057>
6. Lázaro, A., Günther, E., Mehling, H., Hiebler, S., Marín, J. M., & Zalba, B. (2006), "Verification of a T-history installation to measure enthalpy versus temperature curves of phase change materials", *Measurement Science and Technology*, 17 (8), 2168-2174. doi:10.1088/0957-0233/17/8/016
7. Rathgeber, C., Miró, L., Cabeza, L. F., & Hiebler, S. (2014), "Measurement of enthalpy curves of phase change materials via DSC and T-History: When are both methods needed to estimate the behaviour of the bulk material in applications?", *Thermochimica Acta*, 596, 79-88. doi: <https://doi.org/10.1016/j.tca.2014.09.022>
8. Solé, A., Miró, L., Barreneche, C., Martorell, I., & Cabeza, L. F. (2013), "Review of the T-history method to determine thermophysical properties of phase change materials (PCM)", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 26, 425-436. doi: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.05.066>
9. Stanković, S. B., & Kyriacou, P. A. (2013), "Improved measurement technique for the characterization of organic and inorganic phase change materials using the T-history

- method", *Applied Energy*, 109, 433-440. doi: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.01.079>
10. Tan, P., Brütting, M., Vidi, S., Ebert, H.-P., Johansson, P., Jansson, H., & Kalagasidis, A. S. (2017), "Correction of the enthalpy-temperature curve of phase change materials obtained from the T-History method based on a transient heat conduction model", *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 105, 573-588, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2016.10.001>
11. Tan, P., Brütting, M., Vidi, S., Ebert, H.-P., Johansson, P., & Sasic Kalagasidis, A. (2018), "Characterizing phase change materials using the T-History method: On the factors influencing the accuracy and precision of the enthalpy-temperature curve", *Thermochimica Acta*, 666, 212-228. doi: <https://doi.org/10.1016/j.tca.2018.07.004>
12. Wang, W., Yang, X., Fang, Y., Ding, J., & Yan, J. (2009a), "Enhanced thermal conductivity and thermal performance of form-stable composite phase change materials by using β -Aluminum nitride", *Applied Energy*, 86 (7), 1196-1200. doi: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2008.10.020>
13. Wang, W., Yang, X., Fang, Y., Ding, J., & Yan, J. (2009b), "Preparation and thermal properties of polyethylene glycol/expanded graphite blends for energy storage", *Applied Energy*, 86 (9), 1479-1483. doi: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2008.12.004>
14. Yinping, Z., Yi, J., & Yi, J. (1999), "A simple method, the -history method, of determining the heat of fusion, specific heat and thermal conductivity of phase-change materials", *Measurement Science and Technology*, 10 (3), 201-205. doi:10.1088/0957-0233/10/3/015