

KEMISKE VARMELAGRE TEORI OG PRAKSIS



PETER L. CHRISTENSEN
DECEMBER 1981
LABORATORIET FOR VARMEISOLERING
DANMARKS TEKNISKE HØJSKOLE
MEDDELELSE NR. 115

Forord

Energiministeriets (tidligere Handelsministeriets) projekt vedrørende udvikling af mindre varmelagre har til formål gennem teoretiske og eksperimentelle studier at vurdere og udvikle varmelagre, der er egnede til danske forhold.

Projektet udføres af Laboratoriet for Varmeisolering, Danmarks Tekniske Højskole, i samarbejde med interesserede institutter og erhvervsvirksomheder.

I projektet, der udføres i perioden 1978 - 1982, indgår følgende delprojekter:

Varmelagring i,

- a). Vand
- b). Stenmagasiner
- c). Smeltevarmelagre
- d). Bygningskonstruktioner
- e). Kemiske reaktanter
- f). Vandbassiner (sæsonlagring)
- g). Jord

Projektet tager sigte på, at de opnåede resultater allerede på kort sigt skal kunne anvendes i praksis.

RESUMÉ

I kapitel I forklares gennem en række letfattelige eksempler grundlaget for energilagringssystemer. Forskellen mellem reversible og irreversible processer illustreres.

Enhver reversibel kemisk reaktion, som udvikler varme, kan i princippet danne grundlag for et kemisk energilager. I praksis er det dog kun reaktioner, der forløber mellem nul og nogle få hundrede grader, som er af interesse. De mest lovende systemer nævnes, og for hvert enkelt bliver der givet en vurdering af sikkerhed, økonomi og tekniske muligheder. Fotokemiske reaktioner, som på langt sigt måske kan vise sig at være bedre end de i dag anvendte energikilder, omtales i korte træk.

Et antal forskningsinstitutioner og private firmaer arbejder på at udvikle kemiske energilagre. Kapitel II gennemgår de projekter, hvor der er bygget egentlige forsøgsanlæg. De mest lovende resultater er opnået af det svenske firma Tepidus AB. Der køres i øjeblikket to eksperimenter i fuld skala baseret på reaktionen mellem natriumsulfid og vand.

Kapitel III opsummerer anvendelsesmulighederne for kemiske varmepumper i Danmark omfattende lagring af solenergi, vindkraft og industriel spildvarme og giver til sidst et forslag til, hvordan udbyttet af naturgas anvendt til boligopvarmning kan forøges væsentligt.

INDHOLD

Forord

Resumé

I a ENERGILAGRING	1
I b KEMISK VARMEPUMPE	12
I c KEMISKE VARMERØR	17
I d FOTOKEMISK ENERGILAGRING	20
II GENNEMGANG AF DE EKSISTERENDE PROJEKTER	23
III ANVENDELSESMULIGHEDER FOR KEMISKE VARMEPUMPER	
I DANMARK	50
IV KONKLUSION	52
REFERENCER	53
PROJEKTORGANISATION	55
LISTE OVER UDKOMNE RAPPORTER	56
SUMMARY	57

I a ENERGILAGRING

For at forstå hvilke systemer, der kan anvendes til energilagring, vil det være hensigtsmæssigt at tage udgangspunkt i nogle simple og velkendte fænomener og derefter prøve at klarlægge, hvad der er karakteristisk for dem. Når man betragter naturen, opdager man, at en række processer forløber af sig selv. Et lod, der hænger i en snor, vil bevæge sig ned mod jorden, hvis snoren klippes over. Et opvarmet legeme afkøles af sig selv, og hvis to beholdere fyldt med luft ved forskelligt tryk forbindes, vil der strømme luft fra den beholder, hvor trykket er højest, til den beholder, hvor trykket er lavest. Der ses at være det fælles træk ved disse systemer, at de søger at ændre sig selv på en måde, der er forudsigelig. I daglig tale siger man, at et system søger hen mod den tilstand, hvor energiindholdet er mindst. I det følgende vil vi prøve at beskrive disse fænomener mere indgående.

Et lod, som hænger i en snor, vil kunne få et ur til at gå, men samtidig vil loddet bevæge sig nedad. Når loddet når gulvet, vil uret gå i stå. Hvis loddet løftes op til højeste stilling, vil det atter kunne få uret til at gå. Når loddet hænger i sin øverste stilling, vil det kunne skabe forandringer i sine omgivelser (bevæge urets visere). Når loddet driver uret, forbliver loddet uforandret, men dets placering ændres.

Et sådant system, som kan skabe forandringer i sine omgivelser, kaldes et energilager. Der er to størrelser, der er typiske:

Loddets masse, som ikke ændrer sig, kaldes KVANTITETEN.

Loddets højde, som varierer, kaldes POTENTIALET.

Der findes en række forskellige systemer, som kan omsætte energi. Nogle eksempler herpå er anført i tabel 1 (frit efter ref. 1).

Tabel 1

Grundproces	Kvantitet	Potential
Mekanisk	Masse	Mekanisk Potential
Spatisk	Rumfang	- Tryk
Kemisk	Stofmængde	Kemisk Potential
Termisk	Entropi	Temperatur
Elektrisk	Elektricitetsmængde	Elektrisk potential

Hvis en kvantitet bevæger sig fra et højt til et lavt potential, vil den kunne drive en anden kvantitet fra et lavt potential til et højt. Nogle eksempler vil illustrere dette.

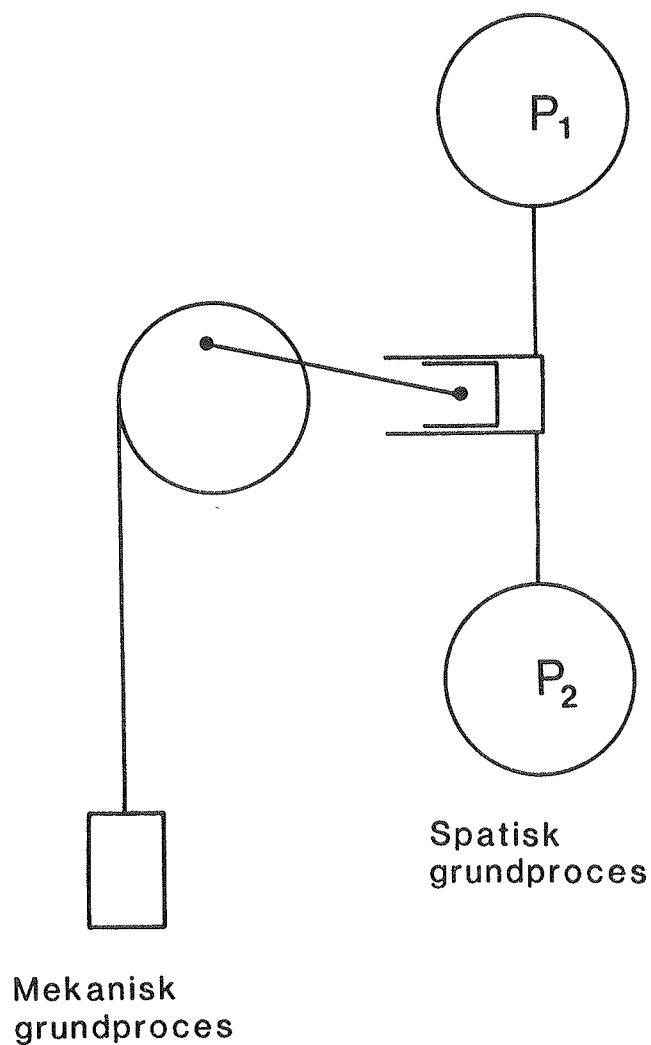


FIG. 1

Omdannelse af mekanisk energi til spatisk energi.

Eks. 1 Omdannelse af mekanisk energi til spatisk energi.

Fig. 1 viser et lod i en snor, der trækker en pumpe, som pumper luft fra en beholder med lavt tryk, P_1 , til en beholder med højt tryk, P_2 . Når loddet bevæger sig et lille stykke nedad, vil trykket stige i den ene beholder og falde i den anden. Ved hjælp af pumpen har vi fået omdannet mekanisk energi til spatisk energi (tryk-rumfangsenergi).

Hvis den dannede spatiske energi er stor nok til at løfte loddet lige så langt op, som det før bevægede sig ned, kaldes processen reversibel. For denne proces gælder følgende ligning:

$$M \cdot g \cdot \Delta h = V \cdot \Delta P$$

hvor M = Loddets masse

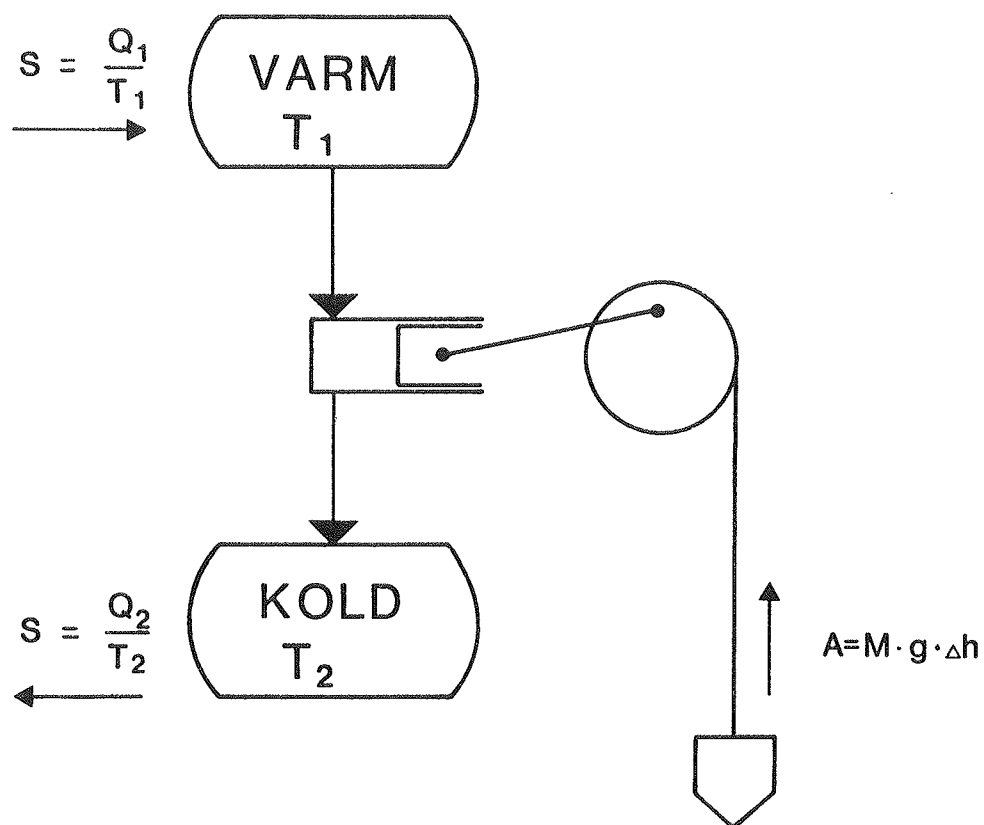
g = Tyngdeaccelerationen

Δh = Ændring i loddets højde

V = Volumen, der ændrer tryk

ΔP = Trykændring

Kvantiteten i den termiske grundproces kaldes entropi. Entropien, S , er den tilførte varmemængde, Q , delt med temperaturen, T . Det følgende eksempel beskriver omdannelse af varme til mekanisk energi.



A = arbejde

M = masse

g = tyngdeacceleration

Δh = løftehøjde

Fig. 2

Omdannelse af varme til mekanisk energi.

Eks. 2 Udførelse af mekanisk arbejde ved hjælp af varme.

Fig. 2 viser en varme-kraftmaskine bestående af to beholdere fyldt med luft. Når den ene beholder opvarmes, og den anden beholder afkøles, vil der opstå en trykforskel mellem beholderne. Denne trykforskel vil kunne drive en maskine, som løfter et lod. Entropimængden, der tilføres den varme beholder, er lige så stor som entropimængden, der fjernes fra den kolde beholder. Den termiske kvantitet (entropi) har bevæget sig fra et højt potential til et lavt potential og har derved muliggjort, at den mekaniske kvantitet (loddets masse) kan bevæge sig fra et lavt potential (lav højde) til et højt potential.

Den tilførte varme ved den høje temperatur bliver:

$$Q_1 = S \cdot T_1$$

Den bortledte varme ved den lave temperatur bliver:

$$Q_2 = S \cdot T_2$$

Heraf fås:

$$Q_1 - Q_2 = S(T_1 - T_2) = A$$

hvor A er det udførte arbejde. Den brøkdel af den tilførte varme, Q, som omdannes til arbejde er:

$$\frac{A}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}$$

Denne størrelse kaldes for den termiske virkningsgrad.

Det skal nu i korthed forklares, hvad der forstås ved kemisk energilagring. Det kemiske potential af et stof i en kemisk forbindelse eller en blanding defineres som stoffets tilbøjelighed til at undvige fra forbindelsen eller blandingen. Et eksempel vil illustrere dette.

Eks. 3 Kemisk potential.

I et skab står en skål med sprøde kiks og en skål fyldt med vand. I et andet skab står en skål med fugtige kiks og en skål med 1 dråbe vand.

Efter 2 dage undersøges, hvad der er sket i de 2 skabe.

I det første skab er kiksene blevet fugtige, og det er svundet i vandet. I det andet skab er der intet sket. Altså er vandets tilbøjelighed til at undvige fra skålen med rent vand større end vandets tilbøjelighed til at undvige fra kiks. Man siger, at det kemiske potential af vand er større i rent vand end i kiks.

Det kemiske potential vokser med temperaturen. Dette fænomen illustreres af det næste eksempel.

Eks. 4 Det kemiske potentials afhængighed af temperaturen.

Hvis man i eks. 3 opvarmer skålen med fugtige kiks og samtidig afkøler skålen med vand, vil man se, at kiksene afgiver vandet og bliver sprøde, samtidig med at vandet stiger i skålen med vand. Dette skyldes, at det kemiske potential af vand i kiksene er blevet større end det kemiske potential af vand i rent vand.

Et stofs kemiske potential afhænger af temperatur, tryk og sammensætningen af den blanding, hvori stoffet befinder sig. Det kemiske potential vokser, hvis temperaturen, trykket eller stoffets koncentration vokser.

Hvis et system indeholder stoffer, der danner stærke kemiske eller fysiske bindinger, vil det kemiske potential af disse

stoffer være lavere, end hvis der ingen bindinger var dannet. Dette er i overensstemmelse med, at de stoffer, der er bundet, vanskeligt kan undvige.

For en ideal gasblanding vil det kemiske potential af komponent i , μ_i , ved en given temperatur, T , afhænge af partialtrykket, p_i , som følger (2):

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln p_i$$

hvor μ_i er det kemiske potential af ren komponent i ved trykket 1 atm. Da det for ideale gasser gælder, at $p_i = x_i p$, hvor x_i er koncentrationen (molbrøken) af komponent i i blandingen og p totaltrykket, vil koncentrationsafhængigheden af μ_i kunne udtrykkes ved følgende formel:

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln p + RT \ln x_i$$

Summen af de to første led på højre side er μ for ren i ved trykket p , og ligningen kan derfor reduceres til:

$$\mu_i = \mu_i(\text{ren}) + RT \ln x_i$$

Temperaturafhængigheden er mere kompliceret og vil ikke blive behandlet nærmere.

En proces, hvor der ikke tabes arbejdsevne, kaldes reversibel.

I eksemplerne 1, 2 og 4 var der tale om reversible processer. Hvis der under processen tabes arbejdsevne, kaldes processen irreversibel. Det var tilfældet med processen i eksempel 3. For at vise forskellen klart vil det følgende eksempel beskrive et system, hvori man først lader forløbe en reversibel og derefter en irreversibel proces.

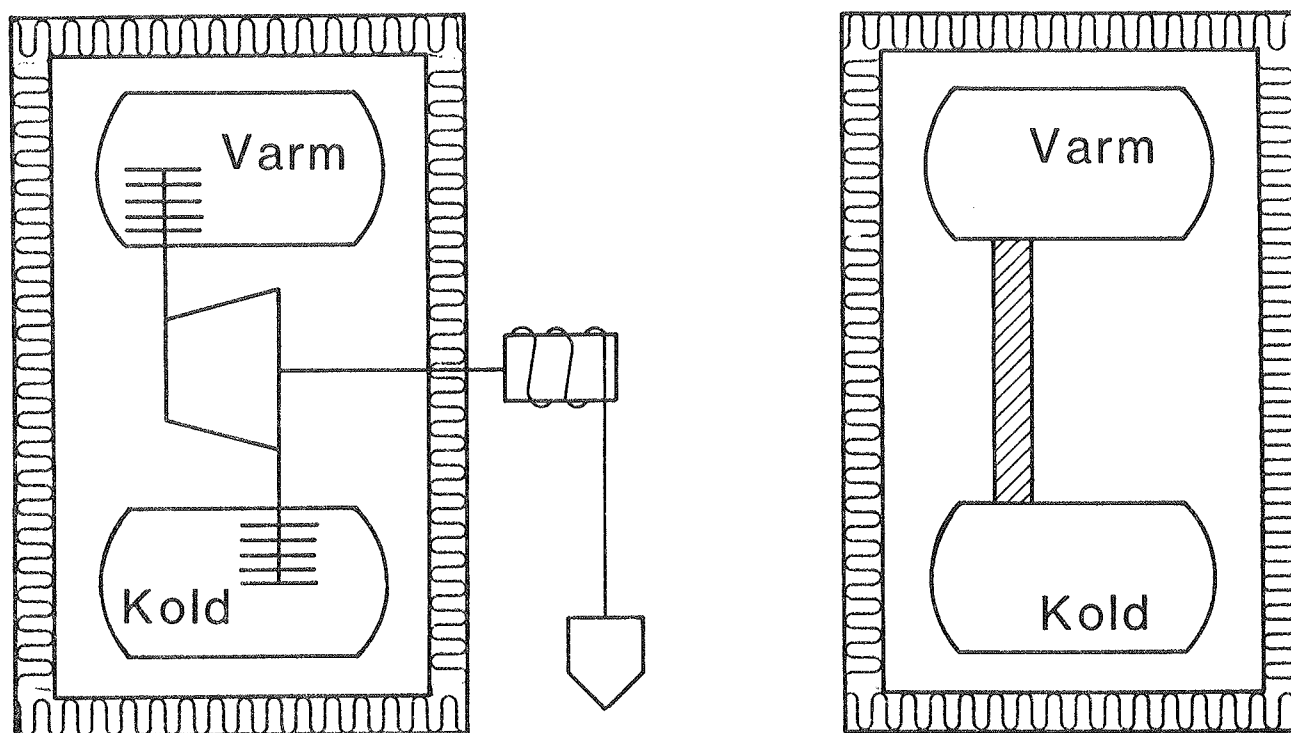


Fig. 3

Reversibel og irreversibel varmeudveksling.

Eks. 5 Reversible og irreversible processer.

Fig. 3 viser to kasser, som er totalt varmeisolerede. Begge indeholder en beholder fyldt med varmt vand og en beholder fyldt med koldt vand. Disse systemer vil kunne udføre et arbejde, hvis entropi (den termiske kvantitet) flyttes fra den varme til den kolde beholder. En lille dampmaskine med freon som drivmiddel vil kunne løfte et lod som skitseret på den venstre figur. Den

varme beholder kan fordampe freonen. Dampen udnyttes til at drive maskinen, der løfter loddet, og den kolde beholder kondenserer så freonen igen. Herved vil den varme beholder afkøles og den kolde opvarmes. Når de to beholdere får samme temperatur, kan der ikke udføres mere mekanisk arbejde. Denne proces kaldes reversibel, fordi vi ved at løfte loddet har gemt arbejdsevnen, og hvis vi ønsker det, kan vi ved at sænke loddet genskabe den temperaturforskelle, der herskede ved forsøgets begyndelse. Temperaturforskellen mellem de to beholdere kan også udlignes ved, at disse forbindes med en kobberstang som vist på den højre figur, hvorved varmen ledes fra den varme til den kolde beholder. På denne måde mister systemet sin arbejdsevne, og vi vinder intet til gengæld. Derfor kaldes denne proces irreversibel.

Ved en irreversibel proces i et isoleret system vil systemets entropi vokse. Entropien kan altså i modsætning til de andre kvantiteter ændre sig. Den mekaniske kvantitet, massen, er en funktion af antallet og arten af atomer i systemet, egenskaber, der ikke ændrer sig ved kemiske og fysiske processer. Entropien er en funktion af de enkelte atomers energier, og to kemisk set ens systemer kan godt have samme totalenergi, selv om energien fordeler sig forskelligt på de enkelte atomer. I det følgende vil der blive gjort nærmere rede for entropiens natur.

Et system består af N molekyler, som hver kan have en energi mellem nul og uendelig. Hvis to molekyler har forskellig energi, kan forskellen mellem deres energi ikke blive ubegrænset lille; man siger, at energien er kvantiseret. Det betyder, at der mellem den laveste energi der forekommer, e_1 , og den højeste energi, der forekommer, e_x , er et endeligt antal energiniveauer, som de enkelte molekyler kan befinde sig i (fig. 4). Antallet af energiniveauer er meget stort, men det er et endeligt antal, og det er det væsentlige.



Fig. 4

Energiniveauer for et system af molekyler.

Hvis vi forestiller os, at der er 3 molekyler med energien, e_1 , vil der være N molekyler, hvoriblandt det første kan vælges. Når det første er valgt, er der kun $N-1$ tilbage, og når man har udvalgt nr 2 blandt disse, er der kun $N-2$ tilbage. Altså er der $N(N-1)(N-2)$ måder at vælge 3 molekyler ud af N på. Rækkefølgen, vi benytter, er dog ligegyldig. Der er ialt $3!$ mulige rækkefølger (123, 132, 213, 231, 312, 321). Det antal skelnelige måder, hvorpå vi kan udvælge tre molekyler af N bliver derfor:

$$\frac{N(N-1)(N-2)}{3!}$$

Hvis der er 2 molekyler med energien, e_2 , kan de vælges på:

$$\frac{N(N-3)(N-4)}{2!}$$

forskellige måder, når vi har valgt de tre med energien, e_1 . Det samlede antal måder, vi kan vælge 3 molekyler med energien, e_1 , og 2 med energien, e_2 , bliver:

$$\frac{(N-1)(N-2)(N-3)(N-4)}{3! \cdot 2!}$$

Hvis vi fortsætter sådan, kan vi beregne, hvor mange måder den ønskede energifordeling kan opnås på. Hvis der er n_1 molekyler med energi, e_1 , n_2 med energien, e_2 , osv., bliver antallet af måder:

$$\Omega = \frac{N!}{n_1! n_2! \dots n_x!}$$

Ω kaldes antallet af kompleksioner for den pågældende fordeling. Ω er en meget væsentlig størrelse, fordi den kan fortælle os, hvor sandsynlig fordelingen er. Hvis det er muligt, vil ethvert system af sig selv ændre sig i retning af en mere sandsynlig energifordeling.

Den mest sandsynlige fordeling er den, som kan eksistere på flest forskellige måder. Det svarer til en tipskupon, hvor chancen for at få 10 rigtige er større end chancen for at få 11 rigtige, fordi antallet af forskellige muligheder for 10 rigtige er større end antallet af forskellige muligheder for 11 rigtige.

Entropien, S , er en funktion af Ω :

$$S = k \ln \Omega$$

hvor k er Boltzmanns konstant. S vokser, når Ω vokser. Det betyder, at et mere sandsynligt system har en højere entropi end et mindre sandsynligt system.

Hvis vi har to systemer, hvor det ene består af 1 l vand ved 0°C og 1 l vand ved 100°C og det andet af 2 l vand ved 50°C, har de to systemer samme totalenergi, men entropien af det sidstnævnte er størst; det er altså et mere sandsynligt system. Det er i overensstemmelse med, at det første system af sig selv vil ændre sig til det andet, hvis dets to beholdere bringes i termisk kontakt, hvorimod den modsatte reaktion aldrig vil ske spontant. Det førstnævnte system er identisk med det, der blev behandlet i eks. 5. Vi så, hvorledes det i kraft af sin temperaturforskkel kunne udføre et arbejde. Det andet system kan isoleret intet arbejde udføre. Man kan derfor sige, at der er en vis sammenhæng mellem entropi og arbejdsevne. Hvis systemets entropi vokser, aftager dets arbejdsevne.

I b KEMISK VARMEPUMPE

Princippet i en kemisk varmepumpe er kort fortalt det, at man har to beholdere, som indeholder et stof, som hellere vil være i den ene end i den anden. Stoffet vil helst være i den beholder, hvor dets kemiske potential er mindst. Forskellen i kemisk potential opnås ved, at mindst en af beholderne indeholder et fyldstof, som sænker potentialet af det stof, som kan bevæge sig mellem de to beholdere (3). I ref. 4, 5 og 6 findes en grundig gennemgang af kemiske varmepumper baseret på absorption af ammoniak eller aminer i metalsalte. I ref. 7 er der givet en gennemgang af de systemer, med undtagelse af hydrider, der kan anvendes i kemiske varmepumper.

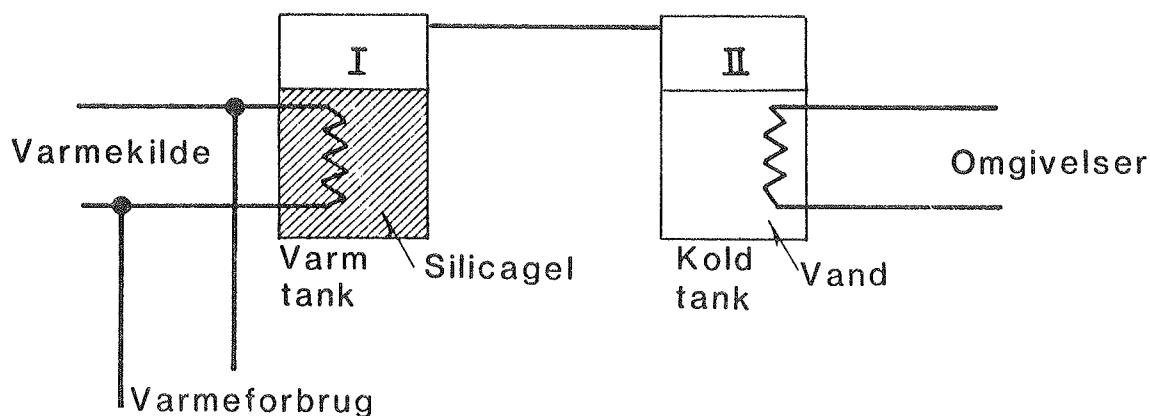
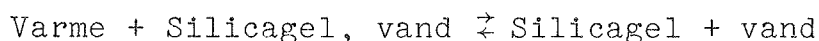


Fig. 5

Eksempel på kemisk varmepumpe.

Eks. 6 Kemisk varmepumpe med silicagel.

På fig. 5 ses en kemisk varmepumpe, der arbejder efter følgende reaktion:



Tabel 2

Gas	Abs. middel	P atm	T °C ved P	kWh l _{BEH}
H ₂ O	CaO		370	0,29
	MgO		300	0,42
	Na ₂ S		60	0,50
	CaCl ₂	0,01	35	0,50
	LiBr(opl)		35	0,21
	Silicagel		45	0,07
	Molsigter		100	
	H ₂ SO ₄		80	0,22
NH ₃	MgCl ₂		135	
	CaCl ₂		37	0,17
	FeCl ₂		267	
	MnCl ₂	1	90	
	LiCl		56	
	H ₂ O			
	ROH			
	NH ₄ Cl		-7	0,17
H ₂	Mg			
	Mg ₂ Ni			0,50
	FeTi	1		
	LaNi ₅			0,50
CH ₃ OH	CaCl ₂			

Tank I indeholder silicagel, og tank II indeholder vand. Hvis man forbinder de to tanke, vil vandet i tank II begynde at fordampe, og dampen vil adsorberes på silicagelen i tank I. Dette skyldes, at det kemiske potential af vand på silicagel er mindre end det kemiske potential af vand i rent vand. Når damptrykket over silicagelen er det samme som damptrykket over det rene vand, vil fordampningen standse.

Ved adsorptionen af vand på silicagel i tank I udvikles der varme, ligesom der ved fordampningen af vand i tank II forbruges varme. Temperaturen i tank I vil derfor, mens processen forløber, vokse i forhold til temperaturen i tank II. Der er altså blevet flyttet energi fra et sted med lav temperatur til et sted med høj temperatur. Det er det, der gør, at man kan bruge den kemiske varmepumpe til opvarmning. Når silicagelen ikke kan opsuge mere vand, kan der ikke transporteres mere varme. Hvis man opvarmer tank I, kan man drive vandet ud og tilbage i tank II. Derved har vi fået genopladet vores system, så det atter kan bruges til opvarmning.

Den her beskrevne kemiske varmepumpe kan udnyttes som varmelager. Har man varme i overskud, tilfører man varme til tank I, og lageret lades op. Derefter kan forbindelsen mellem de to beholdere afbrydes, indtil man på et senere tidspunkt har behov for varmen. Så kan man få al varmen igen ved blot at genåbne forbindelsen mellem de to beholdere. I tabel 2 findes en oversigt over forskellige absorptionsmidler til kemiske varmepumper. Tabellen indeholder endvidere ligevægtstemperaturer ved 1 atmosfæres tryk for systemer med NH_3 og H_2 . For H_2O er ligevægtstemperaturen angivet ved 0,01 atmosfæres tryk, da det i praksis er et tryk af denne størrelsesorden, man vil have i en kemiske varmepumpe, der arbejder med vand. De anførte temperaturer svarer til et halvt opladet system. De fleste af de stoffer, som absorberer NH_3 , kan også anvende i forbindelse med aminer som CH_3NH_2 og $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$. I den sidste kolonne er opgivet den maksimale varmeudvikling pr. liter absorberbeholder. Der hvor der ikke er opgivet temperatur og effekt, har det ikke været muligt at fremskaffe de nødvendige data.

Der er forskellige fordele og ulemper ved de enkelte systemer. Det er nødvendigt at have en rimelig energitæthed, dvs. varmeudvikling pr. liter beholdervolumen. De pågældende reaktioner skal kunne forløbe ved passende temperaturer og med en passende temperaturforskelle mellem de to beholdere. I systemer med NH_3 og H_2 kan der opnås så høje tryk, at systemet kan oplades ved hjælp af en kompressor, der pumper gassen fra den ene beholder til den

anden. Dette er en stor fordel, da man på denne måde kan udnytte højkvalitetsenergi meget effektivt; for eksempel kan man benytte en vindmølle til at pumpe gassen fra den ene beholder til den anden. På denne måde fås en langt større effektivitet, end hvis man benytter vindmøllen til at producere varme og derefter benytter varmen til at oplade det kemiske varmelager. NH_3 , CH_3OH og aminerne er ret giftige, og CH_3OH , H_2 samt aminerne er brandfarlige. Der er derfor visse sikkerhedsproblemer forbundet med anvendelsen af disse stoffer. Når ammoniak og aminer reagerer med salte som CaCl_2 og MgCl_2 , sker det under stor volumenforøgelse. Det kan give anledning til, at stoffet flytter sig på en u hensigtsmæssig måde, der kan forårsage ødelæggelse af beholdere og varmevekslere.

H_2O kræver et meget lavt tryk for at fordampe ved en rimelig temperatur. Det stiller store krav til apparaturets tæthed og udelukker, at systemet kan lades ved hjælp af en kompressor på en økonomisk forsvarlig måde. Til gengæld er der ingen giftighed eller brandfare at tage hensyn til. Systemerne $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{S}$ og $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ er ud fra et termodynamisk synspunkt blandt de bedste, men frembyder visse sikkerhedsmæssige problemer på grund af giftigheden. Systemerne med brint som gasfase er kun egnede til mindre anlæg på grund af hydridernes høje pris.

Når man skal beslutte, hvilken form for kemisk varmepumpe, man skal vælge til et konkret formål, er der således en lang række faktorer at tage hensyn til, og valget bør være afhængigt af hvilken form for energi, der skal lagres. Hvis man tænker på at lagre solenergi, vil der normalt være tale om et sæsonlager, dvs. et stort lager, og kemikalieprisen bliver derfor en afgørende faktor.

En anden begrænsning er den temperatur, der kan opnås i solfangeren. Den maksimalt opnåelige temperatur i et effektivt arbejdende solvarmesystem vil normalt være af størrelsesorden 100 °C, og antallet af reaktioner, der kan forløbe ved en temperaturforskel på under 100 °C, er begrænset. Et af de systemer, der har

fundet anvendelse i praksis er LiBr/H₂O. Det anvendes i absorptionskølemaskiner til airconditioneringsanlæg. Der er altså tale om et system uden nogen væsentlig lagerkapacitet, og den høje pris på LiBr bliver derfor ikke afgørende. Har man en vindmølle, hvis energiproduktion man gerne vil benytte til opvarmningsformål, vil det være hensigtsmæssigt, at man kan udnytte møllens arbejde til at drive en kompressor, og der skal derfor helst være tale om reaktioner, der kan forløbe ved et rimeligt højt tryk. Er der tale om at lagre spildvarme, som forefindes ved en høj temperatur, som det kan være tilfældet ved visse industrielle processer, er antallet af kemiske reaktioner, der kan anvendes, langt større, end hvis det drejer sig om solenergi. Systemer, der ud fra et sikkerhedsmæssigt synspunkt er uacceptable til boligopvarmning, kan måske alligevel finde anvendelse i industrivirksomheder, hvor man kan træffe de fornødne sikkerhedsforanstaltninger.

Kravene til en kemisk varmepumpe kan således være vidt forskellige, og som der er redegjort for i afsnit II, afspejler det sig også i et stort antal forskningsprojekter inden for området, baseret på forskellige kemiske reaktioner.

I c KEMISKE VARMERØR

Et kemisk varmerør er et system, hvor den energiforbrugende og energiudviklende proces foregår samtidig, men på to forskellige steder. Et sådant system kan anvendes til fjernvarmerør over store afstande. Især i forbindelse med atomkraft er der forsket en del i kemiske varmerør.

Eks. 7 Heat pipe.

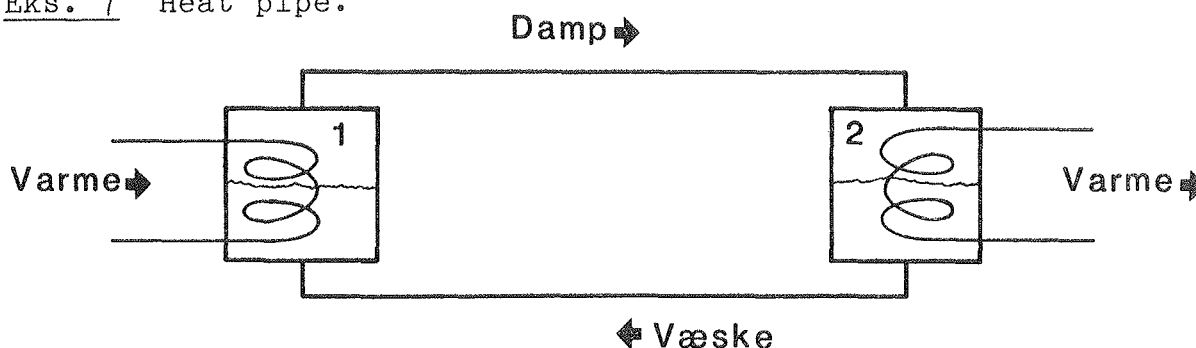


Fig. 6

Varmetransport ved fordampning.

På fig. 6 er skitseret en simpel form for kemiske varmerør. I beholder nr. 1 tilføres varme, hvorved en væske fordamper. Dampen føres gennem et rør til beholder 2, hvor der atter dannes væske, som løber tilbage til beholder 1.

Eks. 8 Kemisk varmerør med svovldioxid (8).

Fig. 7 viser et system, hvor svovltrioxid ved 900°C spaltes i svovldioxid og ilt. Denne proces forbruger varme. Ved lavere temperaturer går reaktionen den anden vej under varmeudvikling. Reaktionen sker kun under tilstedeværelse af en katalysator. Blandingen af svovldioxid og ilt køles af og ledes gennem et rør til det sted, hvor varmen skal bruges. Da der ikke er nogen katalysator i rørene, vil der ikke ske nogen reaktion før for-

brugsstedet. Ved forbrugsstedet findes en beholder med katalysator. Når gasblandingen kommer i kontakt med katalysatoren, vil svovltrioxid gendannes under varmeudvikling, hvorved temperaturen stiger til 500°C . Rørenes temperatur er langt lavere end temperaturen ved den energiforbrugende og energiproducerende proces. Derfor kan energien transporteres over store afstande uden tab.

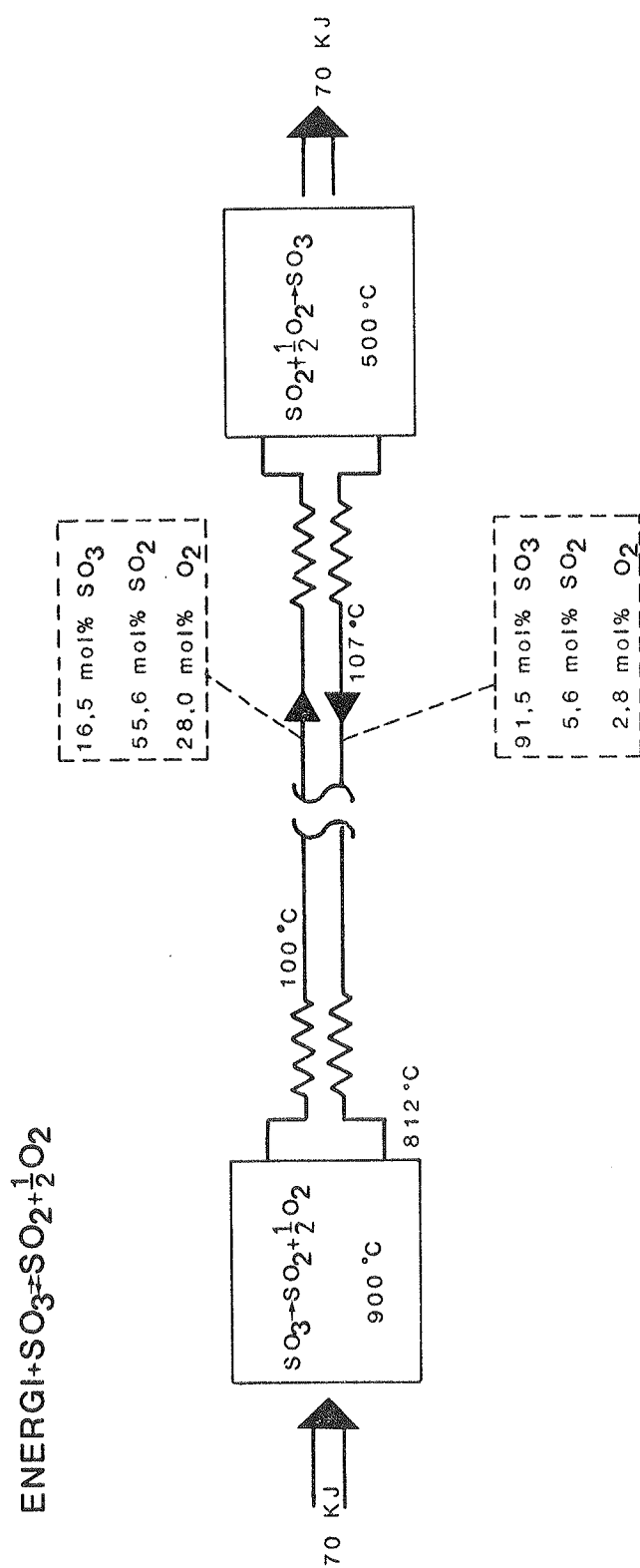


Fig. 7

Eksempel på kemisk varmerør.

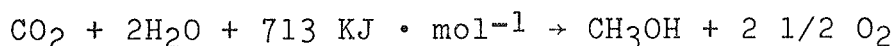
I d FOTOKEMISK ENERGILAGRING (9)

En måde at udnytte solenergien på er ved fotokemisk produktion af brændsel. Den simpleste måde er at plante nogle træer, og når træerne har nået en passende størrelse, kan man fælde dem og brænde dem. En teknisk mere avanceret metode består i at konstruere solfangere, som producerer brint ud fra vand eller kulbrinter ud fra luftens kuldioxyd.

Der foregår en del aktiviteter inden for dette område, og nogle eksempler vil blive givet i det følgende.

Eks. 9 Fotoreduktion af CO₂.

Methanol kan anvendes som brændsel både til motorer og til opvarmning. En mulig kilde til dette nyttige brændstof er reduktion af luftens CO₂ efter følgende ligning (ref. 9 p VI:4):



For at aktivere CO₂, så ovennævnte reaktion kan forløbe, må det bindes til et metalkompleks. Visse metaller som platin, cobolt, ruthenium og jern kan danne komplekser, hvortil CO₂ bindes. Fra dette kompleks kan methanol fraspaltes. Sollyset kommer ind i billedet ved gendannelsen af det oprindelige kompleks.

Eks. 10 Fotokemiske reaktioner i miceller.

Når der sker en fotokemisk reaktion, vil reaktionsprodukterne befinde sig tæt sammen og derfor ofte reagere tilbage til udgangsproduktet. Dette medfører, at udbyttet bliver meget lavt. En måde at løse dette problem på er ved at sørge for, at reaktionsprodukterne bliver adskilt straks efter reaktionen. Det kan ske ved at benytte sig af overfladeaktive stoffer. Disse indeholder en hydrofil gruppe, der binder sig til vand. Det kan være en carboxylgruppe (som i sæbe), en amin eller en alkohol. Denne gruppe sidder på en lang (5-20 atomer) kulbrintekæde, som reagerer hydrofobt (dvs. vandafvisende).

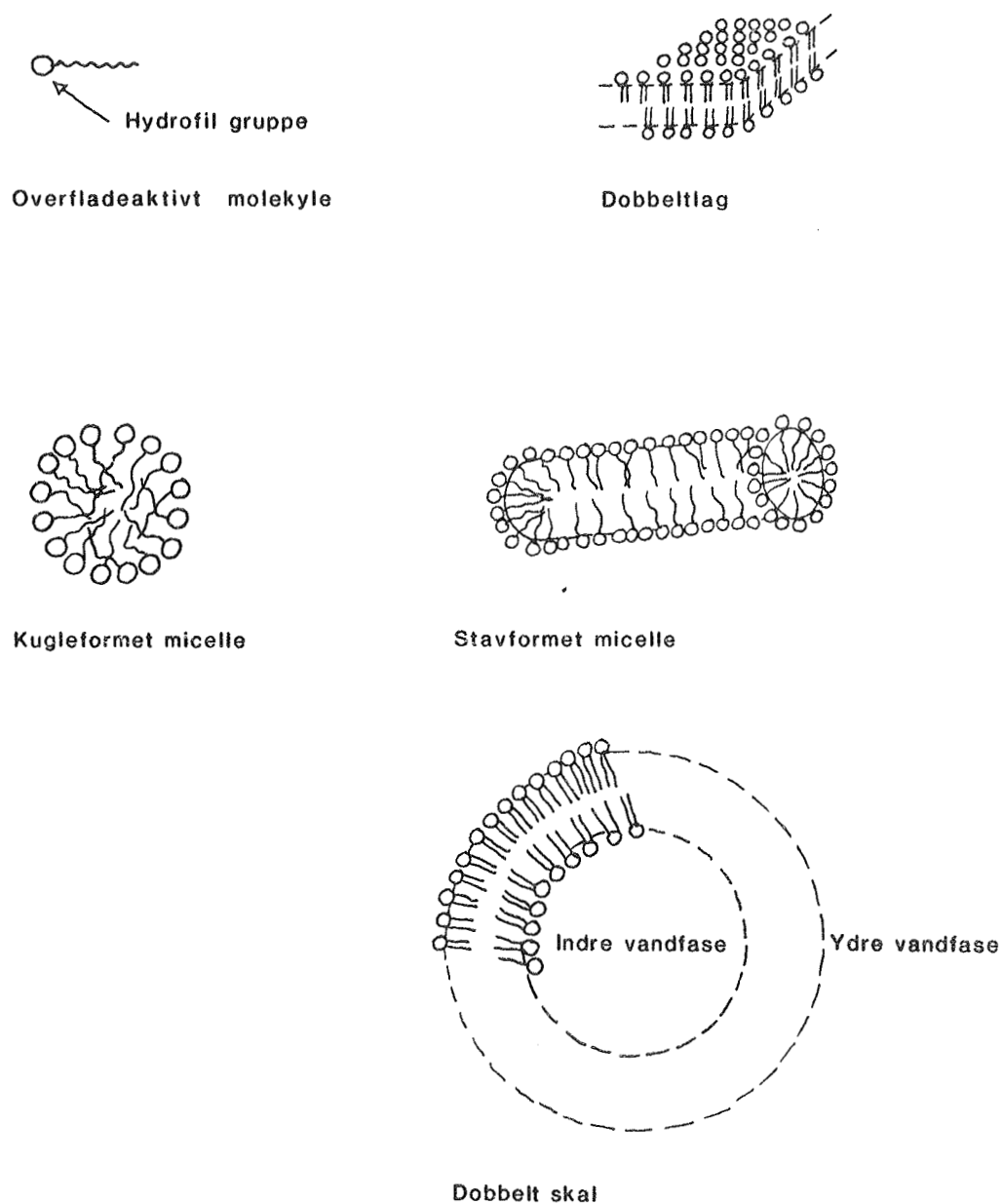


Fig. 8 Forskellige typer af miceller.

Hvis koncentrationen af overfladeaktive stoffer ligger over en bestemt værdi, samler molekylerne sig i fx kugleformede grupper med den hydrofile ende udad. Disse grupper kaldes miceller. På fig. 8 ses forskellige former for miceller.

Lad os forestille os, at et stof, A, under påvirkning af lys danner en anslået tilstand, A^* (dvs. at en elektron slås næsten løs).

Det anslåede molekyle afgiver let en elektron til et andet molekyle, B, så man nu har et positivt ladet A^+ -molekyle og et negativt ladet B^- -molekyle. Da A^+ og B^- befinder sig tæt ved hinanden, vil de let reagere tilbage til A og B. Hvis A^+ dannes i en negativt ladet micelle, vil den frigivne elektron blive udstødt og reagere med B uden for micellen, og reaktionen kan derfor ikke løbe tilbage.

Alkaitis et al. (10) har undersøgt stoffet phenothiazin. Det fraspalter en elektron ved bestråling med UV-lys. Udbyttet af reaktionen bliver 5 gange større i en micelleopløsning end i en almindelig opløsning.

Et gennembrud inden for området fotokemisk energiproduktion kan få meget stor betydning for energiforsyningen. Fordelen ved et sådant system fremfor fotoceller til elproduktion er, at det dannede brændsel nemt kan lagres, hvorimod elektricitet kun kan lagres i dyre og lidet holdbare batterier. Det maksimalt opnåelige udbytte vil nok blive ca. 5% af solindfaldet svarende til 50 kWh/år m^2 , hvilket med 100 m^2 solfanger giver 5000 kWh/år. Dette er tilstrækkeligt til at energiforsyne et lavenergihus.

II GENNEMGANG AF DE EKSISTERENDE PROJEKTER

I det følgende afsnit findes en oversigt over de væsentligste forskningsprojekter inden for området kemiske varmelagre.

Sted: Tepidus A/B P.O. Box 5607 S-11486 Stockholm.

Proces: Absorption af vanddamp i natriumsulfid ved lavt tryk.

Status 1980: En prototype på 7000 kWh er færdigbygget, og endnu en på 40000 kWh er under konstruktion (11).

I Sverige er firmaet Tepidus A/B oprettet med det formål at udvikle et varmelager baseret på absorption af vanddamp i natriumsulfid. Stifterne er ansat ved Kungliga Tekniska Høgskola i Stockholm, hvor en del af udviklingsarbejdet er foregået.

Systemet er patentansøgt i både Sverige og Danmark (12), (13).

På fig. 9 ses en skematisk tegning af Tepidus energilager for et parcelhus. Idet tallene henviser til figuren, er anlæggets funktion følgende:

Opladning:

Varmt vand fra solfangeren (1) føres til varmeveksleren, som er indstøbt i akkumulatortanken (5). Når temperaturen overstiger tærskelværdien (ca. 55°C over jordtemperaturen), afgives der vanddamp fra natriumsulfiden i akkumulatortanken, og den fortættes i kondensatoren (9). Kondensationsvarmen overføres til jordslangen (8). Kondensatoren (9) tømmes automatisk for vand, når den er fuld. Akkumulatoren og kondensatoren holdes

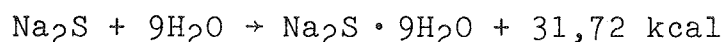
under lavt tryk ved hjælp af en periodevis arbejdende pumpe (6). Ca. 30% af den tilførte varmeenergi lagres som reaktionsenergi, mens 70% omdannes til fordampningsvarme, som efter kondensation overføres til jordslangen (8). Natriumsulfiden i akkumulatoren fortsætter med at optage varmeenergi, indtil alt vand er drevet ud og akkumulatoren dermed helt opladet. Hvis ventilen mellem akkumulatoren og kondensatoren lukkes, kan energien lagres ubegrænset længe. Den opladede akkumulator kan også flyttes til en anden energiforbruger.

Afladning:

Når radiatoren (3) eller vandvarmeren (2) forbruger mere varme, end solfangeren leverer, synker temperaturen i akkumulatoren til under tærskelværdien (på ca. 50°C over jordtemperaturen). Natriumsulfiden begynder at optage vanddamp. Kondensatoren (9) fungerer nu som fordamper, og fordampningsvarmen tages fra jordslangen (8).

Fra Tepidus opgives det, at man med det netop beskrevne system kan opnå en energitæthed på 1 kWh/l "substans" $\sim 0,8$ kWh/l. Dette er antagelig noget i overkanten, hvilket ses af følgende beregning.

Reaktion:



For $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ haves:

$$\left. \begin{array}{l} \text{Vægtfylde} = 1,427 \text{ g/cm}^3 \\ \text{Molvægt} = 240,18 \end{array} \right\} \Rightarrow 1 \text{ l} = 1,427 \text{ kg} = 5,95 \text{ mol}$$

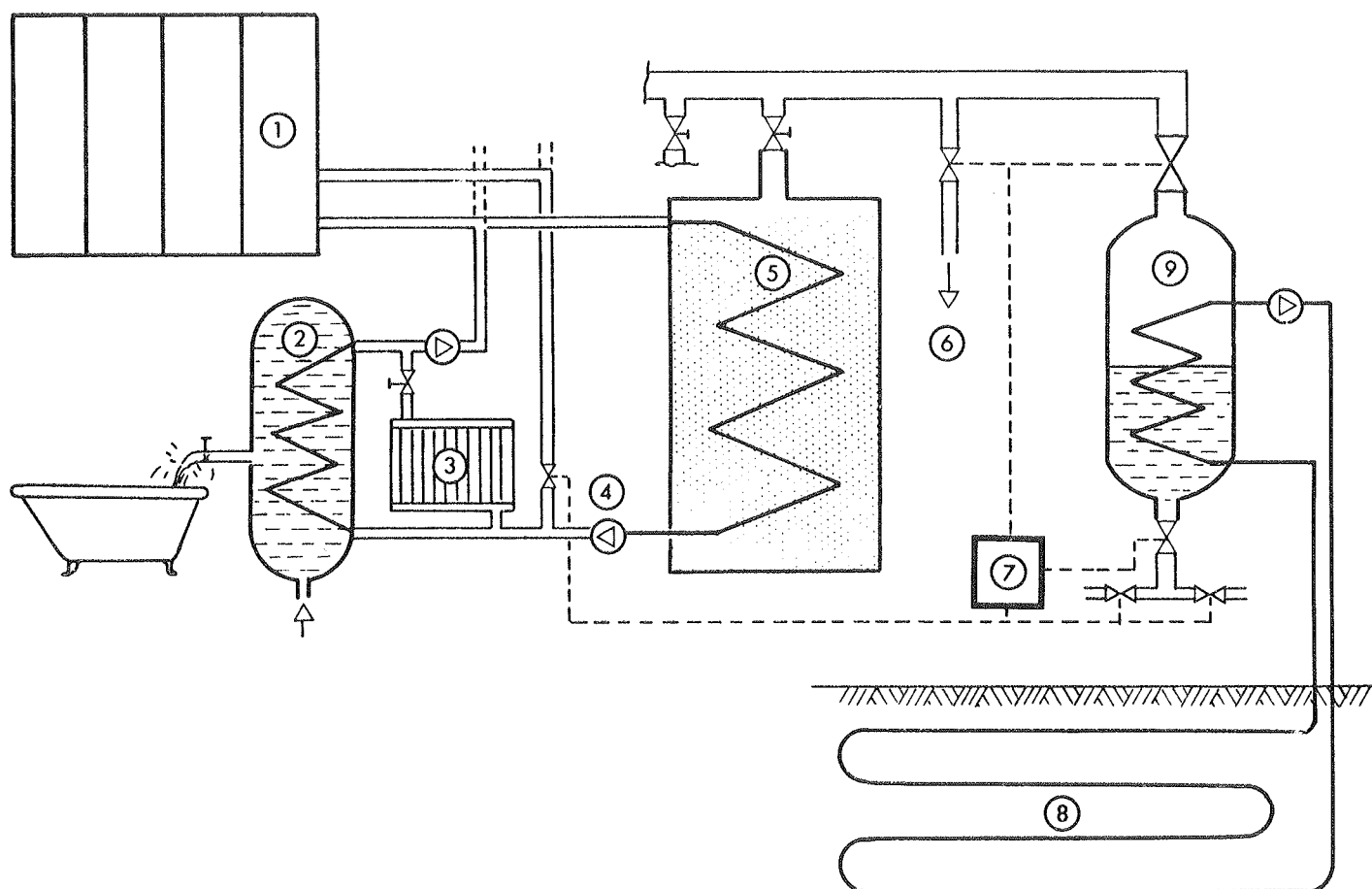


Fig. 9 Energilagringsystem Tepidus

1. Solfanger
2. Vandvarmer
3. Radiator
4. Pumpe
5. Akkumulatortank
6. Vacuumpumpe
7. Kontrolenhed
8. Jordslange
9. Kondensator

Det giver følgende energitæthed
(varmeudvikling pr. liter):

$$\underbrace{5,95 \cdot 31,72}_{\text{reaktions-}} + \underbrace{5,95 \cdot 9 \cdot 18 \cdot 0,569}_{\text{fordampnings-}} = 737 \text{ kcal/l} = 0,86 \text{ kWh/l}$$

varme varme for vand

Da der endvidere må regnes med et porevolumen på mindst 20-30%,
er 0,5 kWh/l beholder sikkert en mere realistisk værdi.

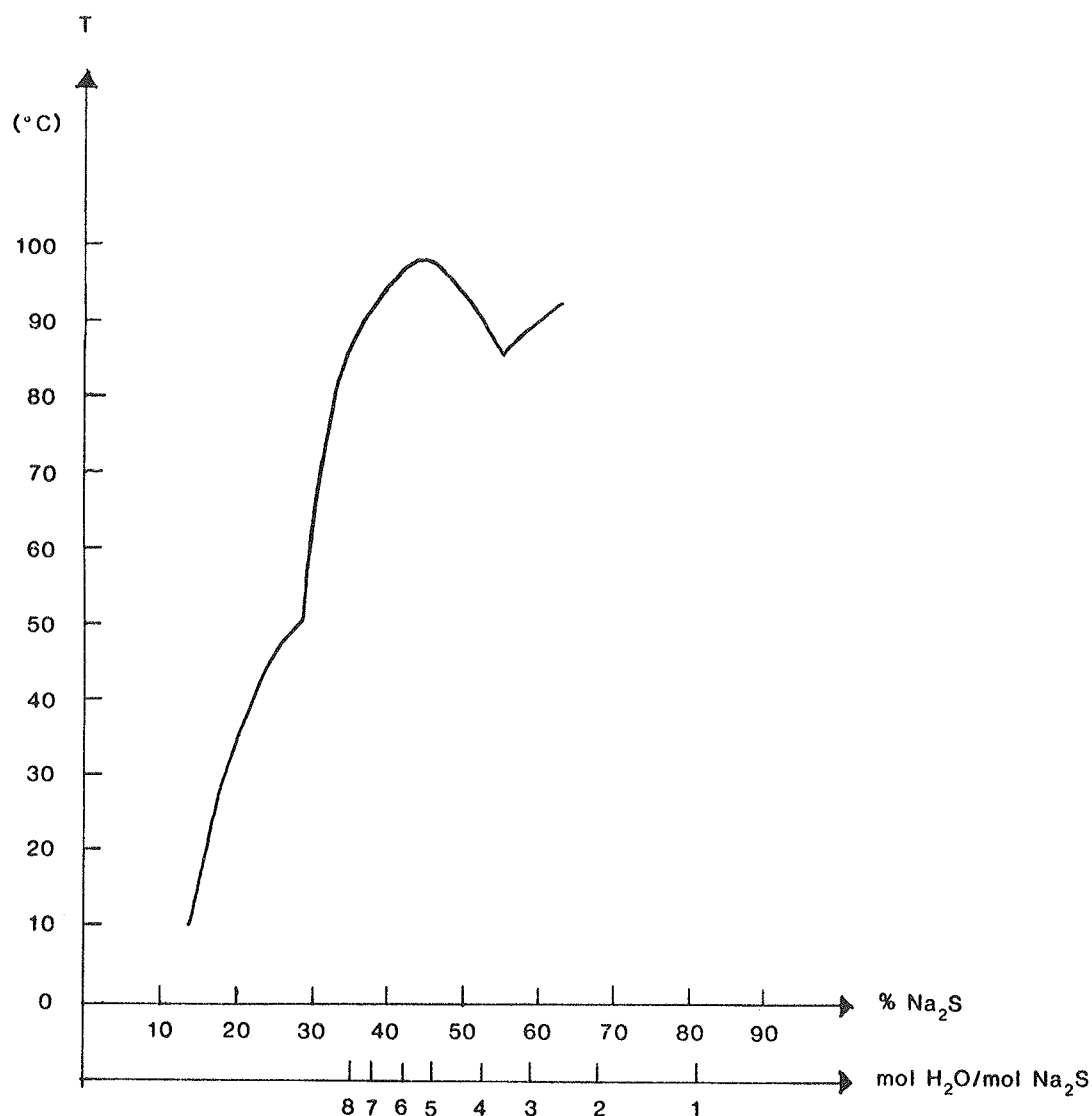


Fig. 10 Smeltepunkt for systemet Na₂S-H₂O. (14)

På fig. 10 ses smeltepunktet af $\text{Na}_2\text{S}, x\text{H}_2\text{O}$ som funktion af vandindholdet. Som det ses, har kurven et minimum ved 85°C og 3 - 4 mol H_2O pr. mol Na_2S . Arbejdstemperaturen for Na_2S -beholderen er derfor begrænset til under 85°C .

Tepidus-patentansøgningen går ud fra et varmebehov på 20000 kWh/år for et parcelhus og en solfangerydelse på 390 kWh/m² år ved 80°C . Eksempelvis foreslås varmforsyningen klaret ved hjælp af en 14 m² solfanger kombineret med et kemisk varmelager suppleret med en mekanisk varmepumpe. Der er dog også beskrevet et mere avanceret system, hvor både varme- og elforbrug dækkes af solfanger + varmelager.

Det hævdes, at 50 m² solfanger vil være tilstrækkeligt til at energiforsyne huset, idet der her er regnet med et elforbrug på 7000-10000 kWh/år. Beregningen er ikke gennemført i detaljer, og umiddelbart virker det resultat, man når frem til, lidt optimistisk. Effektiviteten af et system, der omsætter varmeenergi til elektrisk energi (Carnot-cyklus), er nemlig, som det vil fremgå af nedenstående eksempel, ret lav ved de temperaturer, der er tale om her.

Effektiviteten af en Carnot-cyklus mellem 80°C og 25°C er:

$$\epsilon = \frac{T_{\text{MAX}} - T_{\text{MIN}}}{T_{\text{MAX}}} = \frac{353 - 298}{353} = 16\%$$

Altså fås:

50 m ² solfanger yder	19500 kWh/år
Elkraft = 16% af 19500	= 3038 kWh/år
Varme = 19500 - 3038 kWh/år	= 16461 kWh/år

Det vil sige, at varmebehovet nogenlunde dækkes, mens kun mellem en tredjedel og halvdelen af elforbruget bliver dækket.

En mere realistisk beregning ville nok være følgende:

Solfangerudbytte:

Varme	390 kWh/m ² år
Elkraft 16% af 390 =	65 kWh/m ² år

Energibehov:

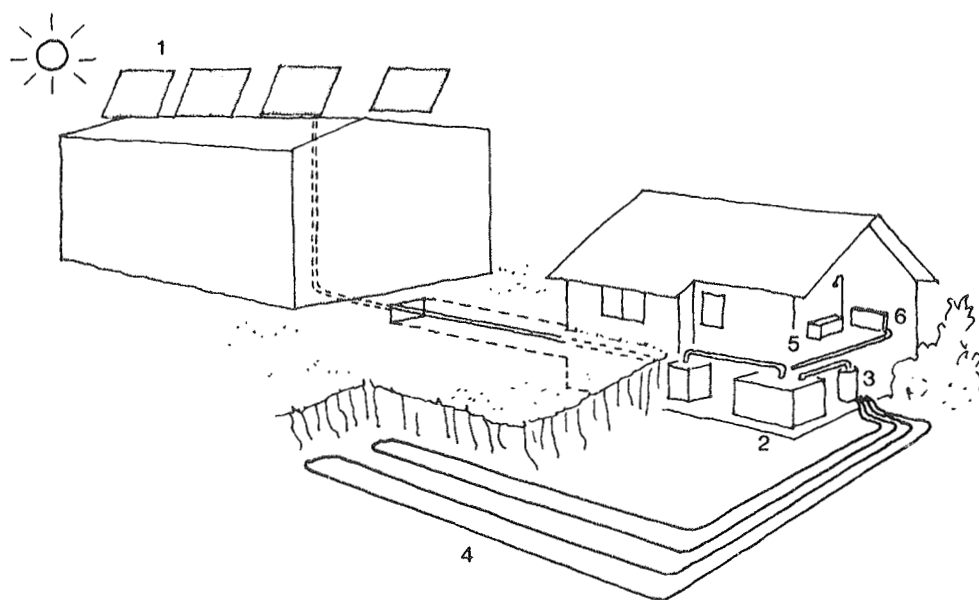
Varme	20000 kWh/m ² år
Solfangerareal til varme	51 m ²
Elkraft	5000 kWh/år
Solfangerareal til elkraft	77 m ²

Det samlede solfangerareal bliver 77 + 51 m² = 128 m²

Bortset fra nogle lidt optimistiske skøn virker projektet fornuftigt. Prisen på natriumsulfid er ca. 1,5 kr/kg (15), og det kan derfor ikke udelukkes, at det er muligt at lave et økonomisk forsvarligt system baseret på disse principper.

Tepidus har startet 2 fuldskalaforsøg, det ene (fig. 11) i et 85 m² hus fra 1953. Der er på et nabohus anbragt 40 m² solfangere, som på årsbasis forventes at yde 20000 kWh. I kælderen er der et varmelager på 7000 kWh fordelt på 2 enheder. Anlægget er forsynet med 4 gange 250 m plastslanger nedgravet i haven. Forsøgsanlægget har kørt siden januar 1980, og der er blevet gennemført mindst to cykler.

En detaljeret beskrivelse af systemet findes i en rapport fra KTH (16).



1. Solfangere
2. Energiakkumulator
3. Kondensator/fordamper
4. Jordslanger
5. Varmt vand
6. Radiator

Fig. 11 Tepidussystemet installeret i et enfamiliehus.

Det andet projekt er et 70 m³ stort varmelager i en industribygning. Det indgår i et system til rumopvarmning og produktion af varmt vand. Lageret oplades ved hjælp af en dieseldrevet varmepumpe med en effekt på 60 kW. Varmepumpen tager varme fra udeluften eller fra en 2000 m jordslange. Om sommeren tages varmen fra indeluften, hvorved bygningen køles. Det kemiske varmelager bevirker, at varmepumpen ikke behøver at kunne klare spidsbelastninger i opvarmningsbehovet. Samtidig kan pumpen køre i lange sammenhængende perioder, selv på årstider hvor belastningen er ringe. Lagerkapaciteten svarer til 12% af årsbehovet.

Sted: Energy System Group
Rockwell International
8900 De Soto Avenue
Canoga Park
California 91304

Proces: Absorption af vanddamp i MgO og CaO

Status 1980: Forsøgsanlæg med 15 kg CaO

Reaktionen mellem oxyder af anden hovedgruppes metaller og vand danner grundlag for dette projekt:

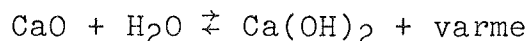
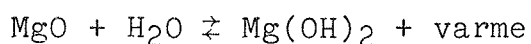


Fig. 12 viser ligevægtstrykket som funktion af temperaturen for ovennævnte to reaktioner. Det ses, at begge systemer kræver ret høje temperaturer for opladning. Det vil derfor ikke være muligt at anvende disse reaktioner i forbindelse med traditionelle solvarmeanlæg.

Reaktionen mellem MgO og vand frembyder et særligt problem. Hvis vanddampen ikke er næsten mættet, foregår reaktionen meget langsomt. Dette medfører, at man kun kan opnå ret lille temperaturforskel, hvis man anvender MgO som absorbent i en kemisk varmepumpe.

Dette skyldes, at vandets kogepunkt i fordamperen svarer til den mættede damps temperatur. Hvis vandet i fordamperen koger ved 1 atm og 100°C, vil den maksimale temperatur, der kan opnås i absorbereren, være ca. 137°C. Derimod kræves der en temperatur på ca. 270°C for at drive vandet ud af Mg(OH)₂ igen, hvis tryk-

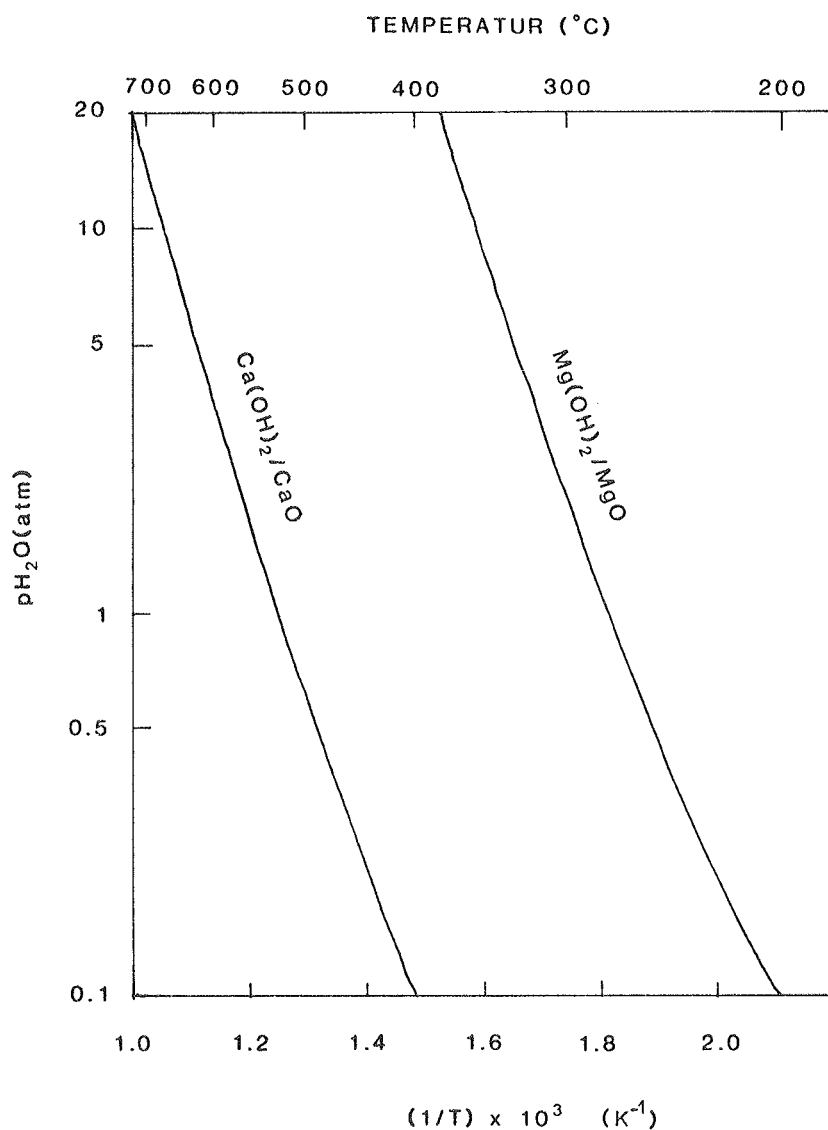


Fig. 12 Ligevægtsdamptryk af vand over $Mg(OH)_2$ og $Ca(OH)_2$.

ket er 1 atm. På fig. 13 ses reaktionshastigheden som funktion af MgO -temperaturen. De tre kurver svarer til tre forskellige vanddamptryk.

Der er opbygget et forsøgsapparat, der rummer 15 kg materiale. Forsøgene er kørt med en gasfase, som består af en blanding af luft og vanddamp. Det viste sig at være en meget dårlig ide, og man burde nok i stedet have arbejdet med ren vanddamp.

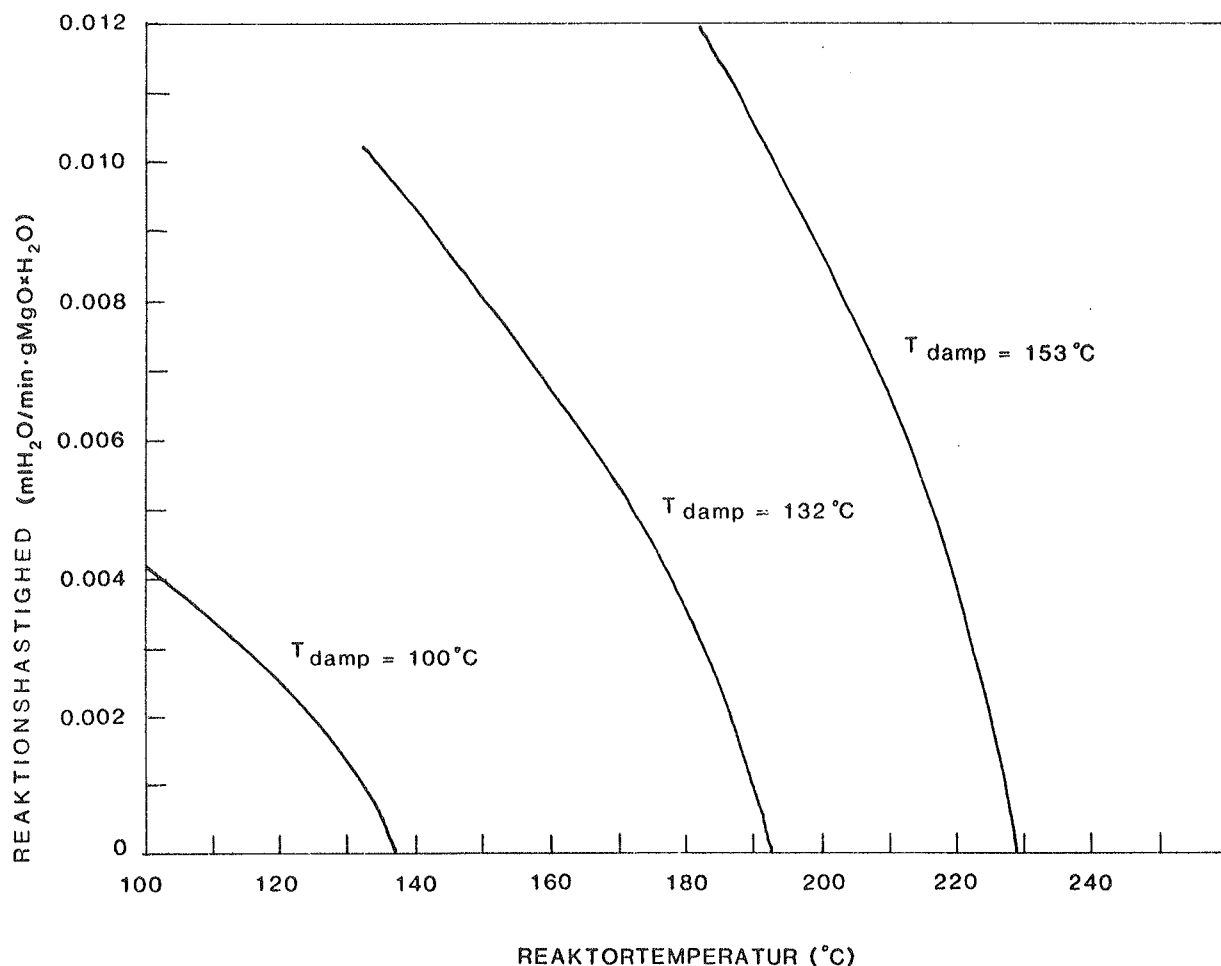


Fig. 13 Reaktionshastighed for reaktionen mellem MgO og vanddamp.

Udover det eksperimentelle arbejde er der foretaget en detaljeret beregning af energibalancen for 3 huse af forskellig størrelse og med forskellige forhold mellem køle- og opvarmningsbehov. Resultaterne er opført i tabel 3. Den meget lave energipris, der er lagt til grund for beregningerne (0,5 øre/kwh) medfører, at energibesparelsen får forsvindende økonomisk betydning.

Reaktionen mellem CaO og H_2O er interessant på grund af den høje energitæthed og den lave pris på CaO. Hvis man har tilstrækkelig høj temperatur (fx overskudsvarme på kraftværker) til opladning af systemet, vil det være muligt at bygge kemiske varmepumper med en rimelig rentabilitet.

Systemer, som anvender MgO, vil næppe være økonomisk attraktive, da de lave temperaturforskelle, der kan opnås under afladningen, vil medføre et behov for meget store varmevekslere i MgO-beholderen.

Tabel 3

Beregning af energibesparelsen for et solvarmeanlæg med MgO-lager.

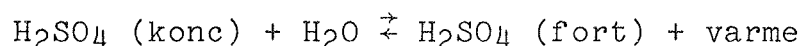
	Los Angeles	Phoenix	Columbus
Rumopvarmning kWh/år	5380	5550	26400
Rumkøling kWh/år	2430	13800	1530
Forhold ml. køl og opvarmn.	0,45	2,5	0,06
Varmtvandsbehov	4740	4740	4740
Total varmebehov til abs. køling og opvarmning	17380	39300	41900
Energipriser {	Gas 2\$/10 ⁶ Btu	118	268
	EL 2,50 c/kWh	435	982
Solfangerareal m ²	38	68	176
Sæsonlagret solvarme kWh	4200	8000	25900
Sparet brændsel \$/år	29	55	177

Sted: Rocket Research Company
York Center
Redmond, Washington 98052

Proces: Absorption af vanddamp i svovlsyre under lavt tryk.

Status 1980: Et forsøgsanlæg med 2 x 70 kg H₂SO₄ er bygget.

Reaktion:

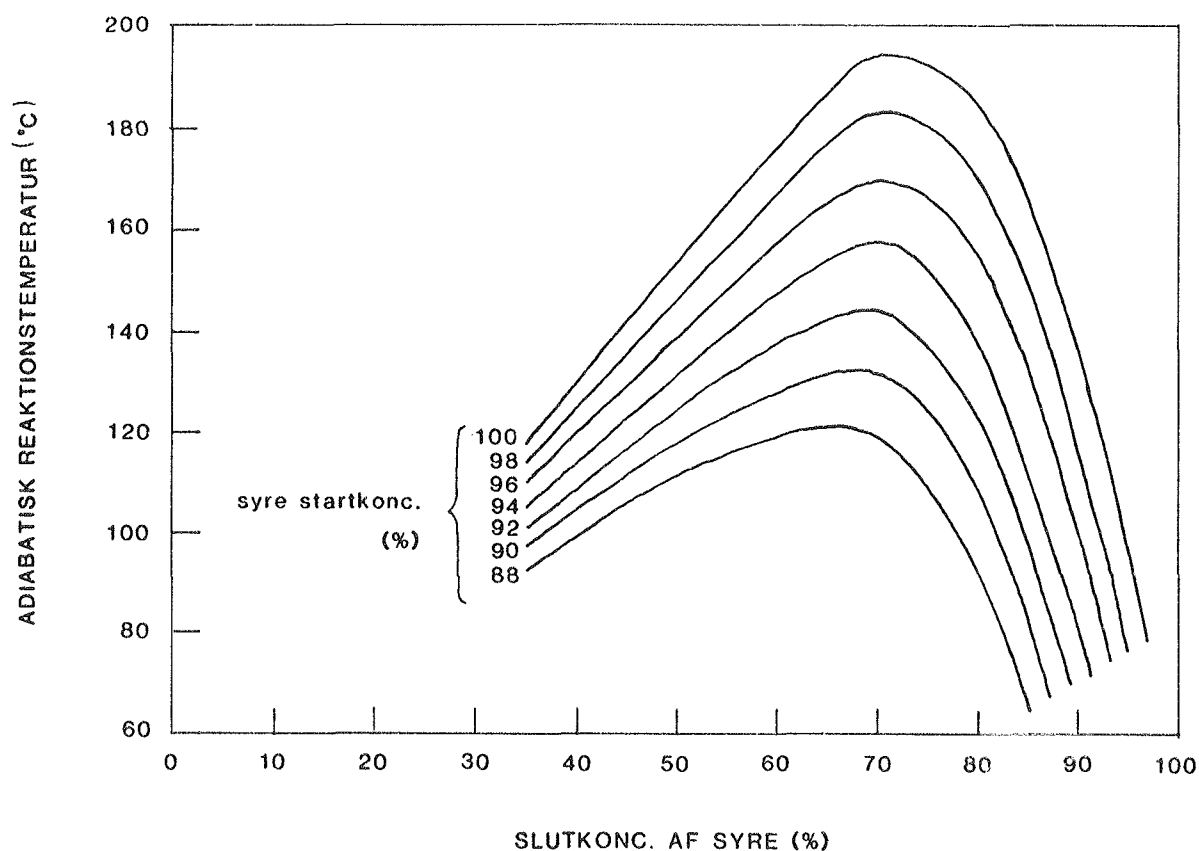


Reaktionen kan udnyttes på to forskellige måder:

1. Vand og syre på væskeform kan blandes sammen. Dette svarer til den irreversible proces i eksempel 5.
2. Vand kan fordampes ved hjælp af lavtemperaturvarme, og vanddampen kan herefter absorberes i svovlsyre, hvorved der udvikles varme ved en højere temperatur. Dette svarer til en reversibel proces, hvor kemisk energi omdannes til varmeenergi. Processen er, at vand bevæger sig fra højt potential (rent vand) til lavt potential (svovlsyre). Herved bliver det muligt, at entropi bevæger sig fra en lav temperatur (vandfordamperen) til en høj temperatur (absorberen).

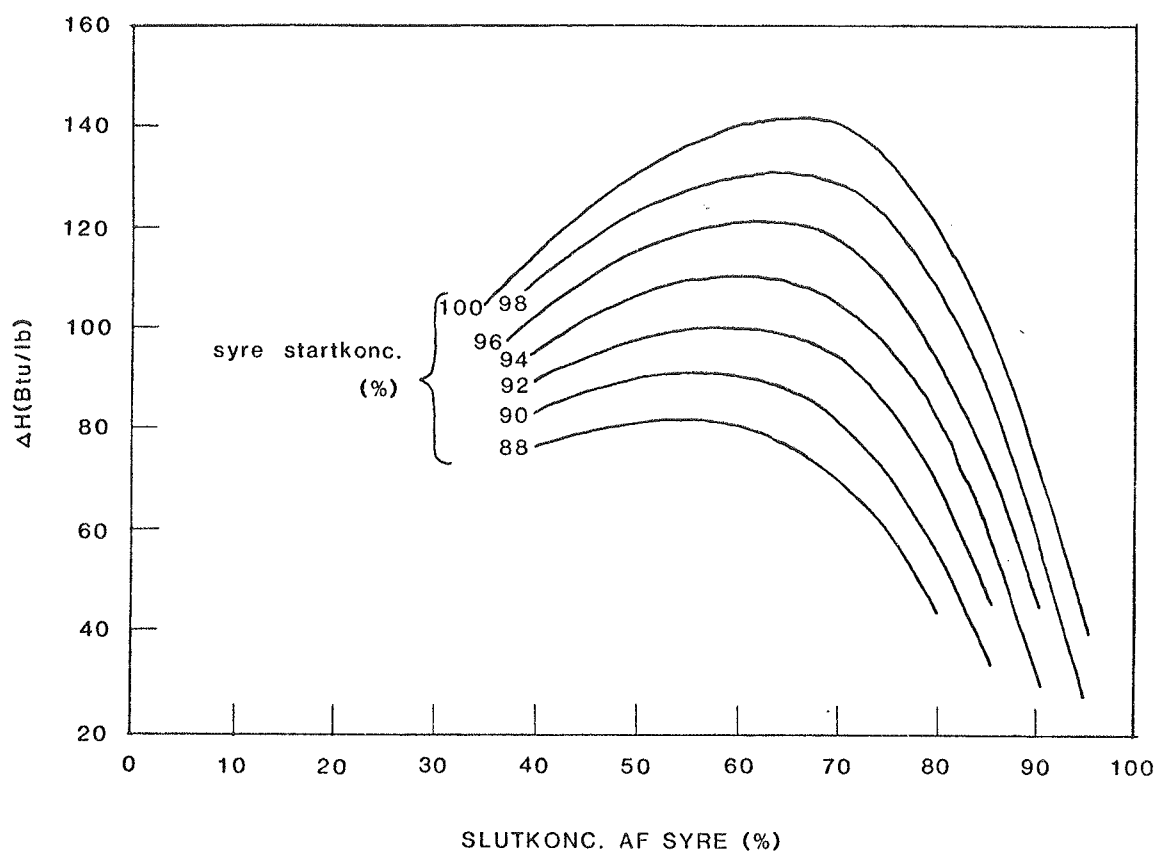
På fig. 14 ses et diagram med højeste absorbertemperatur som funktion af syrekonzentrationen før og efter reaktionen. Starttemperaturen for både syre og vand er sat til 40°C. På fig. 15 ses varmeudbyttet som funktion af syrekonzentrationerne. Disse to kurveblade gælder for det tilfælde, hvor man blander flydende vand med flydende svovlsyre i en varmeisoleret beholder. Hvis man i stedet benytter lavtemperaturvarme til at fordampe vandet og derefter lader vanddampen

reagere med den væskeformige svovlsyre, fås udover reaktionsvarmen en varmetransport fra vandfordamperen til beholderen, hvor vanddampen absorberes i syren. Fig. 16 viser damptrykket over svovlsyre som funktion af koncentration og temperatur. Når damptrykket i en beholder med rent vand og en beholder med svovlsyre er det samme, vil der være ligevægt. Temperaturforskellen mellem de to beholdere kan aflæses af figuren. Denne temperaturforskel er den største, der kan opnås i en kemisk varmepumpe, der arbejder med den pågældende syrekoncentration.



syrekonc. i vand = 0%
starttemp. i vand = 40 °C
starttemp. i syre = 40 °C

Fig. 14 Adiabatisk reaktionstemp. som funktion af svovlsyrens slutkoncentration.



syrekonc. i vand = 0%
 starttemp. i vand = 40 °C
 starttemp. i syre = 40 °C
 sluttemp. i syre = 40 °C

Fig. 15 Maksimalt varmeudbytte som funktion af slutkonc.

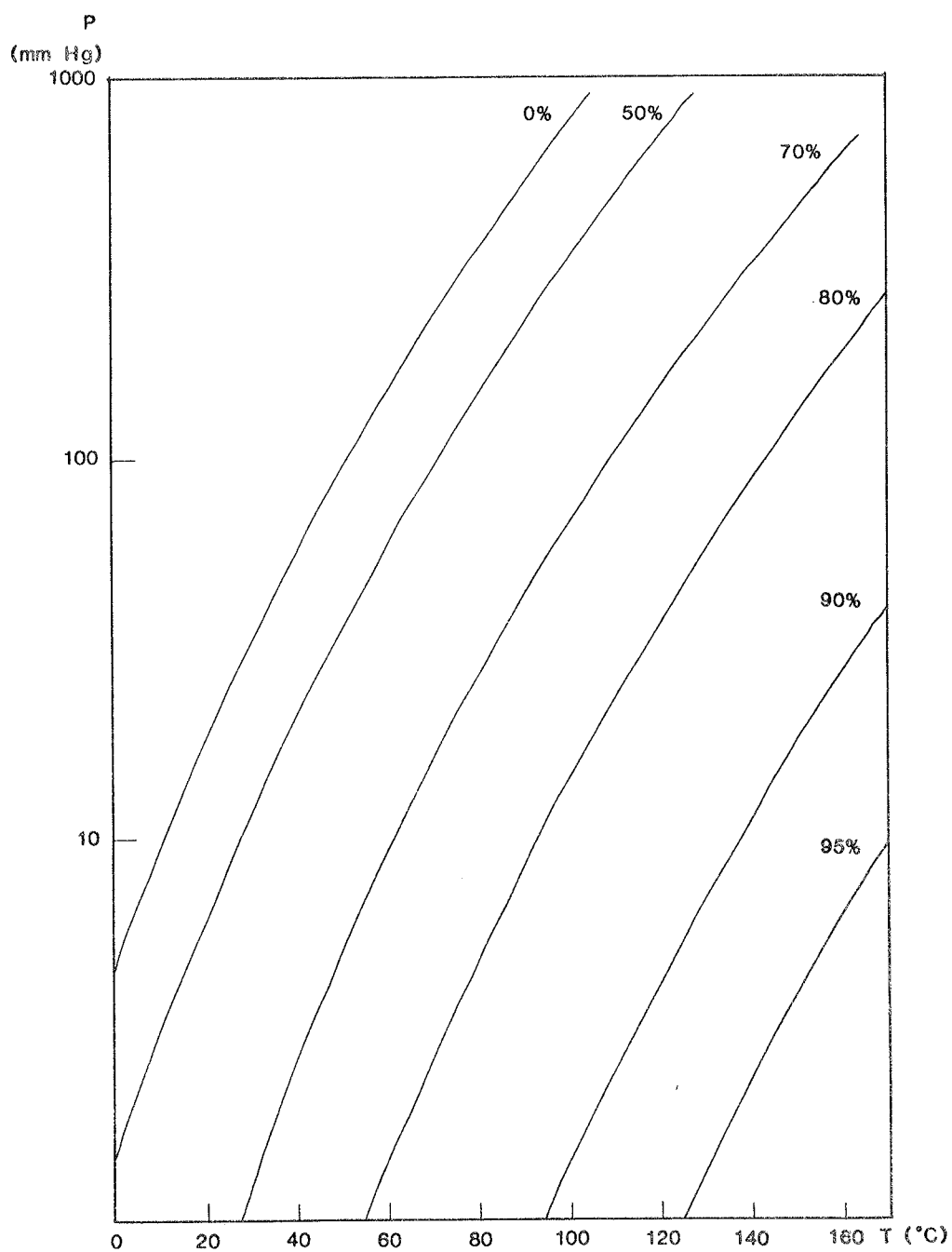
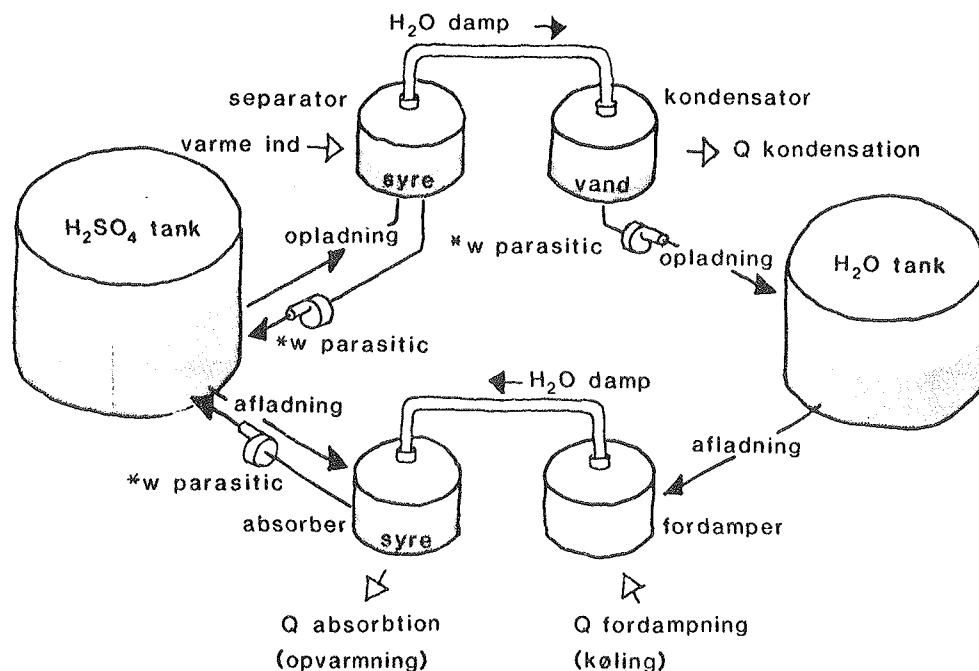


Fig. 16 Damptrykket over H₂SO₄/H₂O



*w parasitic = 3 gange det elektriske arbejde.

Fig. 17 Kemisk varmepumpe med svovlsyre.

Fig. 17 viser princippet i en kemisk varmepumpe med svovlsyre (17). Under afladningen fordampes vand i fordamperen ved hjælp af lavtemperaturvarme fra fx en jordslange. I absorberen reagerer vanddampen med svovlsyren under varmeudvikling. Ved opladningen tilføres varme til separatore, hvorved den fortyndede syre koncentrerer, og vandet kondenseres og overføres til vandtanken.

Hos Rocket Research er opbygget et anlæg med en kapacitet på 88 kWh og en effekt på 7,3 kW. Systemet er bygget af glas, men forsøgsvis afprøves forskellige kommercielt tilgængelige komponenter af andre materialer for at undersøge deres holdbarhed.

Sted: Martin Marietta Corporation
P.O.Box 179
Denver, Colorado 80201, USA

Proces: Reaktion mellem ammoniak og salte som CaCl_2 , MgCl_2
og FeCl_2 .

Status 1980: En forsøgsopstilling med følgende data er opbygget:
Volumen: 9,9 l
Varmevekslerareal: 606 cm^2
Beregnet lagerkapacitet: 1,46 kWh
Målt reaktionshastighed: 0,26 kW
En prototype med en kapacitet på 146 kWh er under konstruktion.

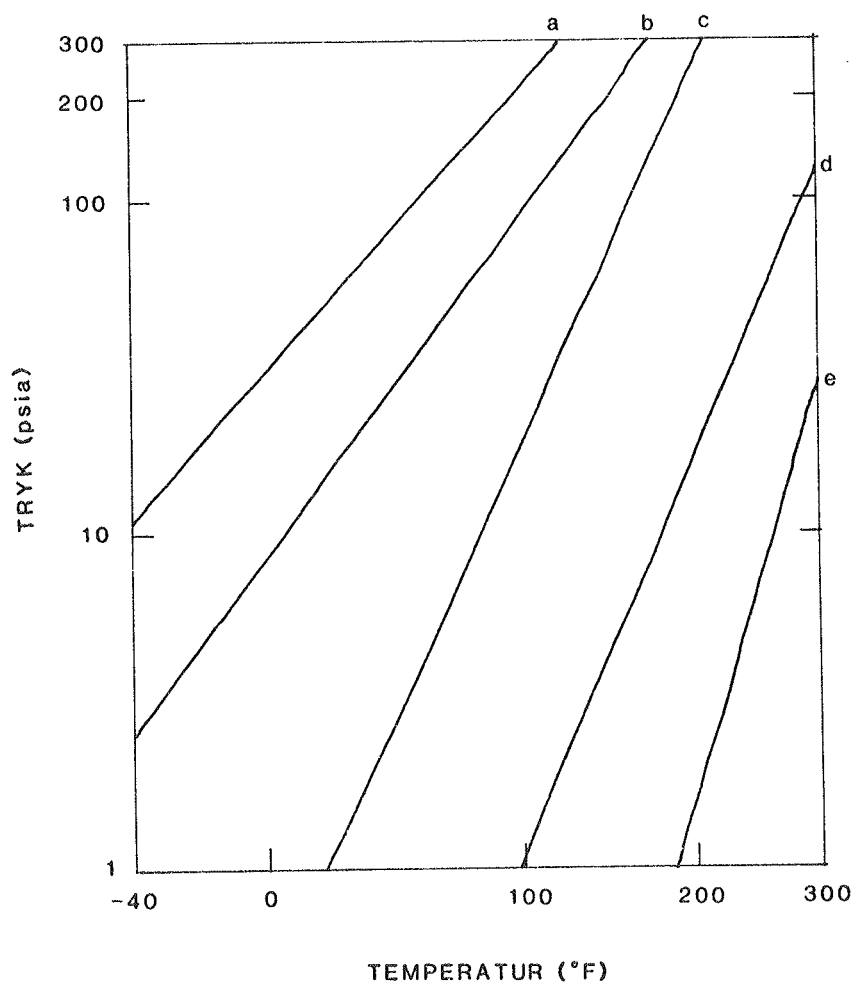
Forskellige salte kan danne komplekser med NH_3 og aminer. Ved reaktionen udvikles der en varmemængde, som kan være indtil to gange fordampningsvarmen. Disse salte kan anvendes i en kemisk varmepumpe, som fungerer på samme måde som den i eksempel 6, men med ammoniak i stedet for vand som dampfase.

På fig. 18 ses ligevægtsdamptrykkene af nogle ammoniakkomplekser, som er faste stoffer.

De faste ammoniakater har en meget lav varmeledningsevne (0,2 W/m $^{\circ}\text{C}$). Derfor vil det være en fordel at anvende forbindelser, som danner flydende ammoniakkomplekser. Da væsken kan cirkulere i systemet, vil varmeovergangen blive væsentlig bedre end den, der kan opnås med faste ammoniakater.

Egenskaberne af de undersøgte flydende forbindelser er samlet i tabel 4. På grund af den lave pris er systemet $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_3$ undersøgt særlig indgående. Det har imidlertid vist sig at have den ufordel, at opløseligheden af NH_4Cl i $\text{NH}_4\text{Cl} \cdot 3\text{NH}_3$ er meget

lille. Derfor vil der optræde uopløst NH_4Cl under hele processen, og det er nødvendigt med konstant omrøring, hvis reaktionen skal forløbe med en rimelig hastighed.



- a. NH_3
- b. $\text{NH}_4\text{Cl} \cdot 3\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$
- c. $\text{CaCl}_2 \cdot 8\text{NH}_3/\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$
- d. $\text{MnCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3/\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$
- e. $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3/\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$

Fig. 18 Ligevægtskurver for ammoniak og ammoniakater.

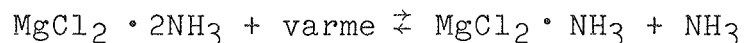
TABEL 4

	Pris \$/kg	Damptryk atm. *	Temp. °C	Reaktions- varme kWh/kg NH ₃
NH ₄ Cl · 3NH ₃	0,24	2,368 0,479	7,8 -17,7	0,452
NH ₄ Cl · 6NH ₃		0,763 1,487	-36,0 -21,0	0,362
NH ₄ NO ₃ · 3NH ₃	0,11	0,480 1,234	0,0 25,0	0,418
LiNO ₃ · 2NH ₃	4,19	0,395 0,869	2,0 24,0	0,705
NH ₄ SCN · 2NH ₃	0,99	1,259 2,245	0,0 20,0	0,488
NH ₄ Br · 3NH ₃	5,51	0,759 2,428	0,0 30,0	0,435
NH ₄ Br · 6NH ₃		1,184 2,295	-18,8 -2,8	0,387
NH ₄ I · 3NH ₃	19,84	0,309 1,526	-9,8 30,0	0,435
NH ₄ I · 6NH ₃		0,671 2,132	-25,0 9,4	0,320
NH ₃	0,22	1,0 5,0	-33,5 4,7	0,380

* Dette tryk svarer til temperaturen i næste kolonne.

Hos Martin Marietta er der opbygget to forsøgsanlæg. Et anlæg arbejder med faste ammoniakater. Det består af to beholdere på 4,3 l hver. Som varmeveksler er der monteret 31 rør med en diameter på 12,7 mm, hvilket giver ialt 0,38 m² varmevekslerareal i hver beholder (19).

For reaktionen:



blev der opnået en reaktionshastighed svarende til 30 g NH₃ pr. time og en varmeoverføringskoefficient på $8,8 \times 10^{-3}$ kWh/time m² °C. Disse tal illustrerer problemet med den dårlige varmeledningsevne af de faste ammoniakater.

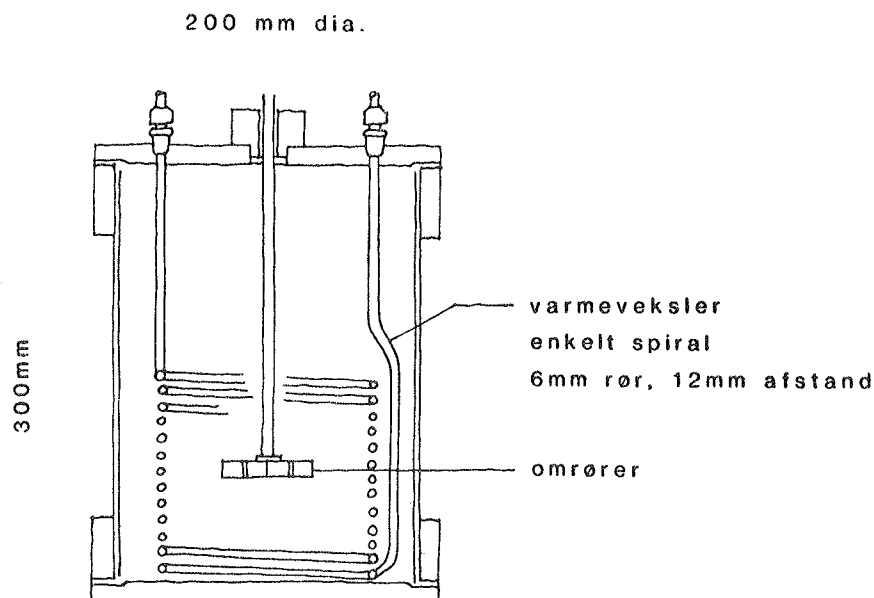


Fig. 19 Reaktor til flydende ammoniakforbindelser.

Det andet anlæg (ref. 11 side 399) har et volumen på 9,9 l og et varmevekslerareal på 0,06 m². Dette system er beregnet til flydende absorptionsmidler. En skitse af systemet ses på fig. 19. Der er kørt forsøg med systemet NH₄Cl/NH₃. Uden omrøring var absorptionshastigheden kun af størrelsesorden 0,1 kg NH₃ pr. time. Med omrøreren i gang var absorptionshastigheden ca. 0,5 kg NH₃ pr. time. Denne værdi var næsten uafhængig af omdrejningstallet på omrøreren. Varmeoverføringskoefficienten blev beregnet til 0,24 kWh/time m² °C. De undersøgte faste ammoniakkomplekser havde alle en meget lav varmeledningsevne. Dette forhold medfører, at en kemisk varmepumpe baseret på disse forbindelser vil blive meget dyr, da varmeveksleroverfladen skal være meget stor. De flydende forbindelser har ikke dette problem, men det vil være nødvendigt med en omrører til at holde uopløst salt opslemmet. På grund af disse forhold vil ammoniakkomplekser antagelig kun komme i betragtning til mindre varmelagre.

Sted: Argonne National Laboratory
9700 South Cass Avenue
Argonne, Illinois 60439

Proces: Reaktion mellem H_2 og forskellige metallegeringer
som $LaNi_5$, $LaNi_{5-x}Al_x$ og $CaNi_5$.

Status 1978: System bestående af 4 x 2 l beholdere.

Ved Argonne National Laboratory forskes i et system til energilagring baseret på en række beholdere med metalhydrider koblet som kemiske varmepumper energiforsynet fra en solfanger.

Energien overføres fra en beholder til en anden, ved at et hydrid spaltes i den første, og den frigivne brint overføres til den anden, hvor et nyt hydrid dannes under varmeafgivelse. Princippet er det samme som i eksemplet på en kemisk varmepumpe (fig. 5).

Systemets virkemåde fremgår af fig. 20 til fig. 23. På fig. 20 ses hele systemet, som består af en række beholdere med metalhydrider. Beholder I og II indeholder metallet, M_1 , som binder brinten stærkere end metallet, M_2 , som er i beholder III og IV. Endvidere findes en solfanger, en jordslange og et radiatorsystem. Systemet er opbygget, så det kan bruges både til opvarmnings- og køleformål.

Fig. 21 svarer til en vinterdag, hvor solen skinner. Hele systemet oplades, og reaktionsvarmen fra hydridannelsen i tank III og IV udnyttes til opvarmning. På fig. 22 skinner solen ikke, og systemet pumper varme fra jorden til opvarmningsformål. Fig. 23 viser systemet på en varm sommerdag. Beholder II og IV aflades, hvorved der pumpes varme fra boligen til jorden. Beholder I og III oplades ved hjælp af solfangeren.

Der er opbygget et demonstrationsanlæg med 4 beholdere med et volumen på ca. 2 l hver (20, 21). Som metal, M1, anvendes 5,8 kg CaNi_5 , og som M2 anvendes 5 kg LaNi_5 . Op- og afladningen foregår på meget kort tid. Det angives, at 50% af brinten kan overføres på 2 minutter. Dette skyldes, at hydridernes og brintens varmeledningsevne er god. Det er derfor muligt at overføre store effekter med et lille anlæg.

Som køleanlæg kan der opnås en COP (forholdet mellem den udnyttede køle- eller varmeeffekt og den tilførte effekt) på 0,7 og som varmepumpe til opvarmning kan en COP på 2 opnås. Som egentligt lager er systemet ikke velegnet på grund af hydridernes høje pris.

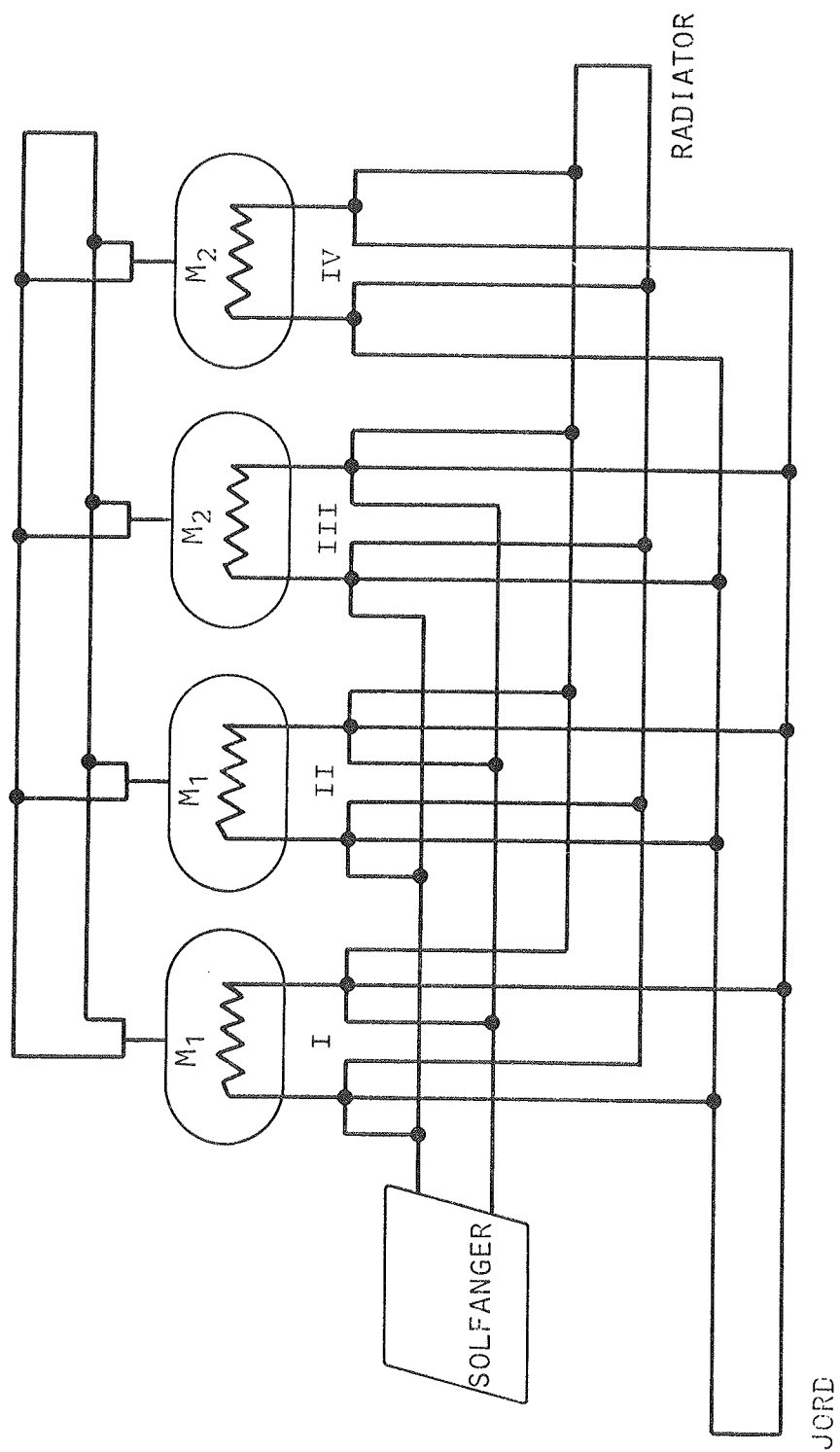


Fig.20 Totalsystem

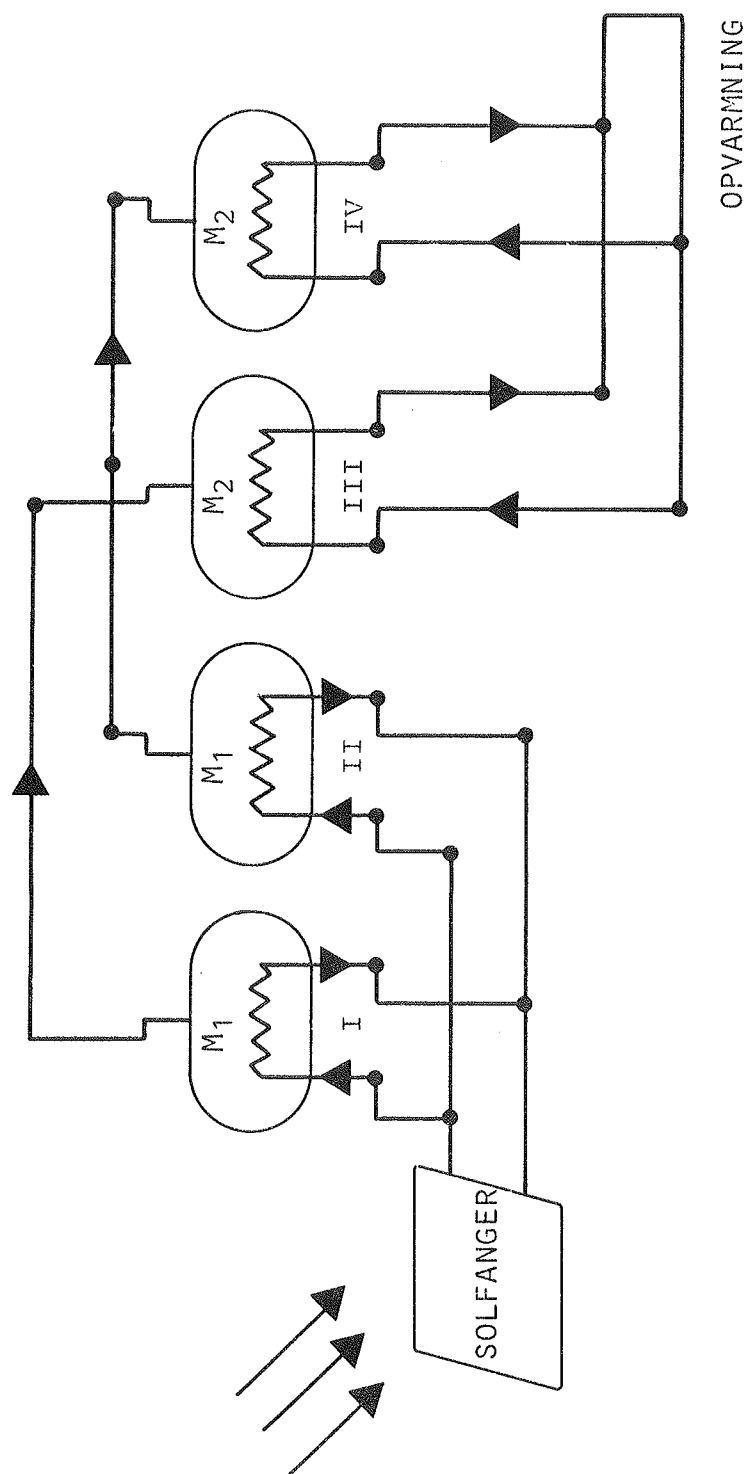


Fig. 21 Opvarmning og opladning

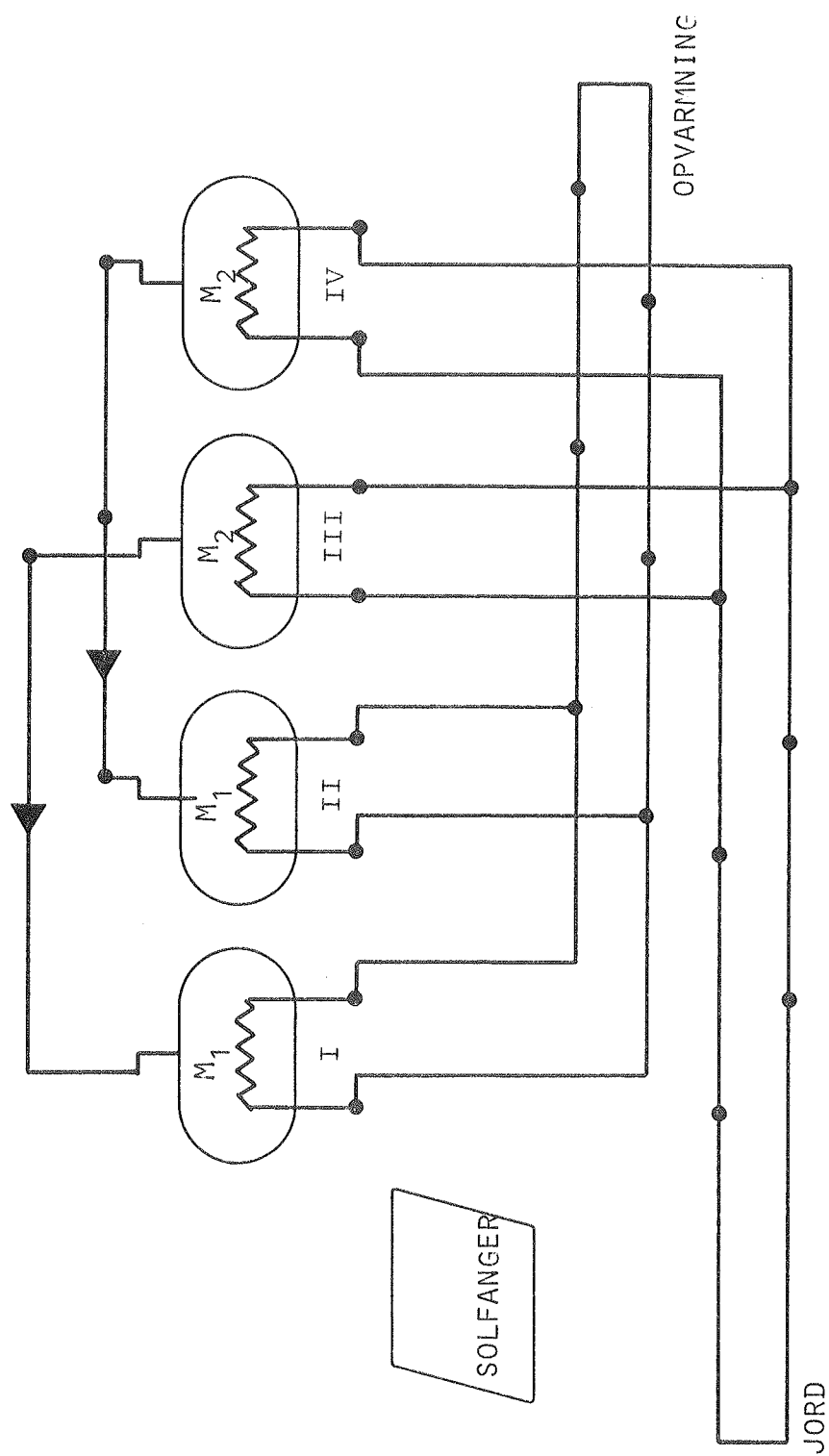


Fig. 22 Afladning og opvarmning

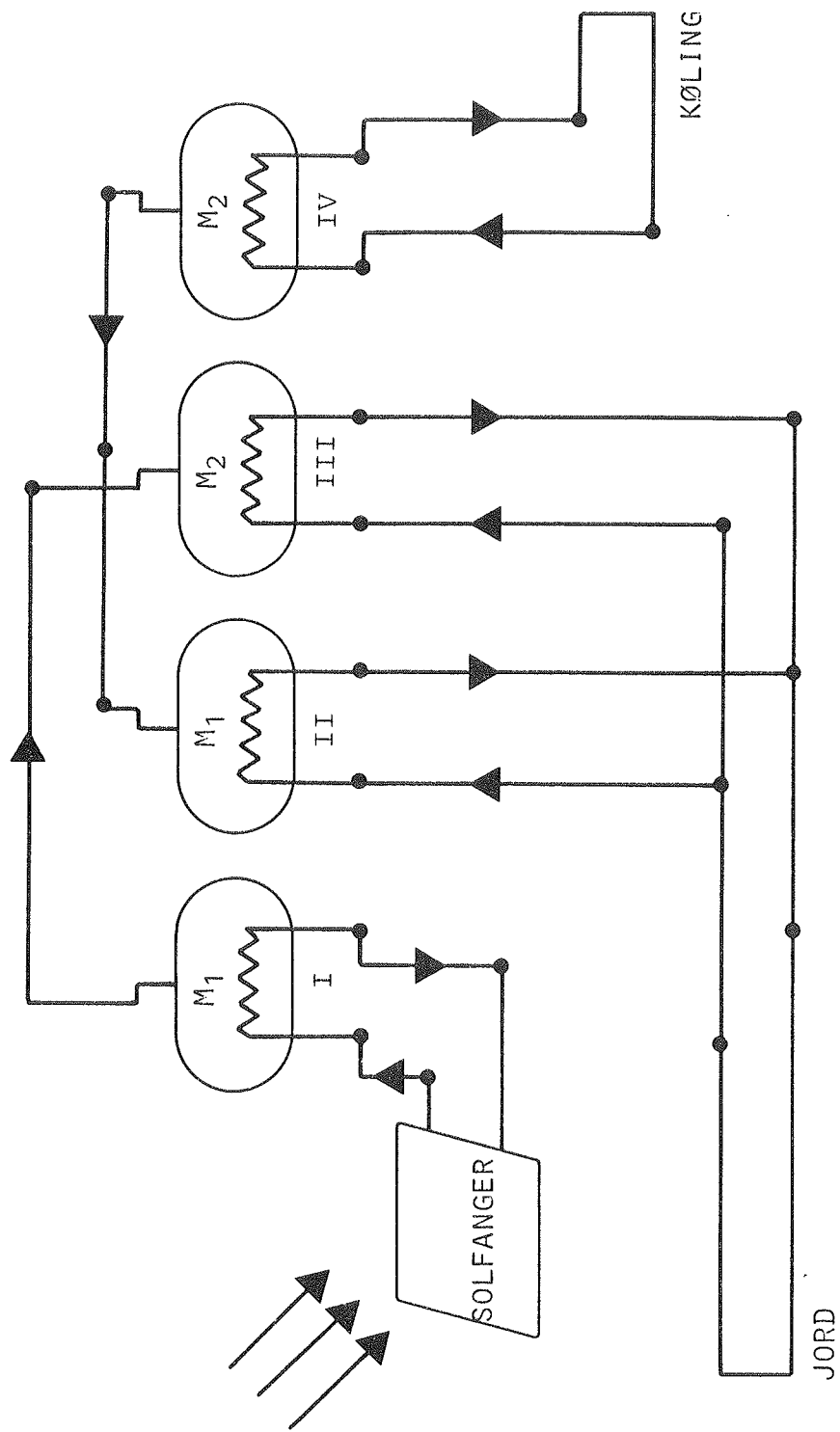


Fig. 23 Køling og opladning

III Anvendelsesmuligheder for kemiske varmepumper i Danmark

Den anvendelsesmulighed, der først falder en ind, er nok lagring af solenergi fra sommer til vinter. Det system, der er bedst egnet hertil, synes at være en kemisk varmepumpe baseret på vand og et passende absorptionsmiddel, der kan være natriumsulfid som i det svenske Tepidusprojekt. Prisen på natriumsulfid er næsten lige så høj som på olie, men energiindholdet er kun ca. en tiendedel af energiindholdet i olie. Da varmevekslere og pumper samtidig er langt dyrere end en oliebrænder, vil tilbagebetalingstiden ikke blive på under 10 år. Dette sammenholdt med, at levetiden næppe bliver på over 20 år, gør, at det må betragtes som tvivlsomt, at kemiske varmelagre vil være egnede til sæsonlagring af solenergi. Derimod kan det godt tænkes, at man med fordel kan anvende kemiske lagre til lagring over kortere perioder, fordi systemet så kan udnyttes mere effektivt. Når talen er om lagring af solvarme, bør det nævnes, at det er nødvendigt at benytte solfangere med en rimelig virkningsgrad ved temperaturer på over 100°C.

Når det drejer sig om lagring af vindenergi, synes mulighederne at være bedre. Det vil være tilstrækkeligt med et lager, der kan række 1-2 uger. En mulighed vil være at benytte det mekaniske arbejde fra vindmøllen til at drive en kompressor, som pumper NH_3 fra den ene til den anden beholder i et kemisk varmelager af den type, som Martin Marietta arbejder med.

Ved mange industrielle processer udvikles der store varmemængder ved temperaturer, der gør dem velegnede til boligopvarmning. Denne varme vil ved hjælp af kemiske varmerør kunne transporteres over store afstande uden tab, og det bliver derfor ikke noget problem, at den type virksomheder ofte ligger langt fra boligområder.

Ved indførelse af naturgas, vil det kunne øge udbyttet af gassen væsentligt, hvis den anvendes som varmekilde i kemiske varmepumper i stedet for at brænde den i traditionelle gasbrændere. Gassens forbrændingsvarme bruges til at oplade en kemisk varme-

pumpe, og kondensationsvarmen udnyttes til boligopvarmning. Man har herved fået næsten lige så meget varme frigjort til boligopvarmning, som hvis man havde brændt gassen i almindelige gasbrændere. Herefter kan den opladede kemiske varmepumpe yderligere hente en tilsvarende varmemængde ind fra omgivelserne under afladningen, og man har derved næsten fået fordoblet udbyttet af gassen. Dette emne er behandlet mere indgående i ref. 22.

IV KONKLUSION

Der foregår en del forskning inden for området kemiske varmelagre. Der har i denne rapport været omtalt en række forskellige projekter. Det er ikke muligt at give noget entydigt svar på, hvilket system der er det bedste. De enkelte systemer har, som det er fremgået af det foregående, meget forskelligartede fordele og ulemper og er derfor ikke velegnede til løsning af de samme lagringsproblemer. Selv om de omtalte projekter synes rimelige ud fra et rent teknisk synspunkt, får de dog stadig svært ved at konkurrere med olie. De indgående kemikalier er næsten lige så dyre eller dyrere end olie, og energiindholdet typisk kun en tiendedel af oliens.

Det må dog konkluderes, at udbyttet af mange varmekilder kan øges ved anvendelse af kemiske varmepumper, ligesom megen spildvarme vil kunne nyttiggøres. Disse forhold retfærdiggør en fortsat forskningsindsats inden for området kemiske varmelagre.

REFERENCER

1. Brønsted, J.N.: Lærebog i fysisk kemi, Levin og Munksgaard (1936).
2. Castellan, G.W.: Physical Chemistry, Addison-Wesley Publishing Company (1969).
3. Carlson, Bo, Hans Stymme, Gunnar Wettermark: Lagring af varme, Statens råd för byggnadsforskning, Stockholm, Rapport 70: 1978.
4. Nielsen Bechtoft, P.: Development of a solar-powered solid-absorption refrigeration system, Instituttet for Køleteknik DTH, Rapport F 30-77 (1977).
5. Linge, K: Ueber periodische Absorptionskältemaschinen, Beihefte zur Zeitschrift für die gesamte Kälte-Industri, Reihe 2, Hefte 1, Gesellschaft für Kältewesen Berlin (1929).
6. Vahl, L.: Methyamin als Kältemittel in trockenen Absorptions-Kältemaschinen. Verlag: Zeitschrift für die gesamte Kälte-Industri, Berlin (1931).
7. Plank, R.: Handbuch der Kältetechnik, 7. Band, Springer-Verlag, Berlin (1959).
8. Chubb, T.: Solar Energy, 17 (1975), p. 129.
9. Claesson, S. og L. Engström: Solar Energy - Photochemical Conversion and Storage; National Swedish Board for Energy Source Development NE 1977:6 (1977).
10. Alkaitis, S.A., Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 79 (1975), p. 541.
11. International Seminar on Thermochemical Energy Storage, Stockholm, Jan. 7-9, 1980, Byggeforskningsrådet, rapport D2S-1980.

12. Svensk patent Nr. 76 14 653-9, 29. dec. 1976.
13. Dansk patent Nr. 5768/77, 23. dec. 1977.
14. Gmelin: Handbuch Der Anorganische Chemie systnr 21, p. 477, Verlag Chemie, 8.udg. (1928).
15. European Chemical News, March 5 (1979), p. 18.
16. Girdo, V., Solvärme med destillationslagring: Institutionen för Byggnadsteknik KTH, Stockholm (1980).
17. Huxable, D.D. og D.R. Poole, Thermal Energy Storage by the Sulfuric Acid-Water System, Sharing the Sun, Aug. 15-20 (1976), Winnipeg, Vol. 8, p. 178.
18. Clarck, E.C., 15th Intersociety Energy Conversion Engineering Conference, Aug. 18-22 (1980), Seattle, Washington.
19. Howerton, M.T.: A Thermochemical Energy Storage System and Heat Pump, Proceed of 13th IECEC (1978), p. 935.
20. Gruen, D.M. et al.: Materials and Performance Characteristics of the HYCSOS Chemical Heat Pump and Energy Conversion System, Proc. 2. World Hydrogen Energy Conf., Zürich 21-24 Aug. (1978), p. 1931.
21. Lynch, F.E.: The Role of Metal Hydrides in Hydrogen Storage and Utilization, *ibid.* p. 1475.
22. Jensen, K.: Vurdering af absorptionsvarmepumpens muligheder i enkeltboliger, Intern rapp., 561 RISØ (1981).

ENERGIMINISTERIETS MINDRE VARMELAGRE, Projekt under
Solvarmeprogrammet

Projektorganisation

Styregruppe

Energiministeriet har fra september 1981 udpeget følgende styregruppe for solvarmeprogrammet:

V. Korsgaard, professor, Lab. for Varmeisolering, DTH, (formand).
P. Ahrenst, kontorchef, Boligselskabernes Landsforening.
P. Alling, direktør, Dansk Solvarme K/S
E. Christoffersen, afd.leder, Statens Byggeforskningsinstitut.
P. Dirks, afdelingsingeniør, Dansk Kedelforening.
J. Fischer, direktør.
K. Hallgreen, ingeniør, Danfoss A/S.
J. Houmann, civilingeniør, Energiministeriet.
E. Jerking, Byggestyrelsen, energikontoret.
N.I. Meyer, Professor, Fys.Lab. III, DTH.
J.S.R. Nielsen, civilingeniør, Birch og Krogboe
V.S. Pejtersen, civilingeniør, Risø.
E. Petersen, lektor, Kem.Lab. I, H.C.Ørsteds Instituttet.
P. Steensen, civilingeniør, Teknologisk Institut.
P. J. Snare, civilingeniør, Energistyrelsen.

Projektmedarbejdere fra

Laboratoriet for Varmeisolering, DTH:

P. Christensen, civilingeniør, lic.techn.
S. Furbo, civilingeniør, stud. lic.techn.
K.K. Hansen, akademiingeniør, stud.lic.techn.
P.N. Hansen, lektor, lic.techn. (projektleder)
J.E. Larsen, akademiingeniør
N. Mejlhede Jensen, civilingeniør, lic.techn.
O. Dyrnum, civilingeniør

Liste over udkomne rapporter

- Nr. 1 Litteraturundersøgelse og vurdering af kemiske varmelagre, af Peter L. Christensen, august 1979.
- Nr. 2 Sæsonlagring af varme i store vandbassiner. Udført af Dipco Engineering ApS, november 1979.
- Nr. 3 Beregning af energiforbrug i bygninger (EFB-1). En metode til brug for bordregnemaskiner, af lic.techn. Anker Nielsen, februar 1980.
- Nr. 4 Beregning af energiforbrug i bygninger (EFB-1). Brugervejledning for TI-59. Lic.techn. Anker Nielsen, februar 1980.
- Nr. 5 Prøvning af varmelagerunits til solvarmeanlæg. Simon Furbo, april 1980.
- Nr. 6 Beregning af ruminddelte bygningers energiforbrug. Anker Nielsen, oktober 1980.
- Nr. 7 Vinduets betydning for enfamiliehusenes energiforbrug. Anker Nielsen, november 1980.
- Nr. 8 Heat Storage with an incongruently melting salt hydrate as storage medium based on the extra water principle. Simon Furbo, december 1980.
- Nr. 9 Enfamiliehus med glasbeklædte uderum. En analyse af energiforbrug Anker Nielsen, marts 1981.

SUMMARY

In chapter I the basic principles of energy storage systems are explained by a number of simple examples. The importance of making a distinction between reversible and irreversible processes is emphasized.

Any reversible chemical reaction which produces heat can theoretically form the basis of a chemical heat storage. For practical purposes only reaction temperatures in the range from zero to a few hundred degrees centigrades will be of interest. The most promising candidates for such storages are mentioned, and an evaluation is made of the properties of each system regarding safety, economy and technical possibilities. Photochemical reactions, which in the long term may be superior to any other energy source, are briefly mentioned.

A number of research institutes and private companies are working on chemical heat storages. Chapter II goes through the projects which have reached the highest technical stage. The most promising results are obtained by the Swedish company Tepidus AB. Two full-scale experiments based on the reaction between sodium sulphide and water are in progress.

Chapter III sums up the possibilities of using chemical heat pumps for storage of various energy sources available in Denmark comprising solar energy, windpower, industrial waste heat and gives finally a suggestion for an improved utilization of natural gas for heating purposes.