

Prøvning af kemisk varmepumpelager

Otto Dyrnum



LABORATORIET FOR VARMEISOLERING
DANMARKS TEKNISKE HØJSKOLE

PRØVNING AF KEMISK VARMEPUMPELAGER

OTTO DYRNUM

APRIL 1984

LABORATORIET FOR VARMEISOLERING

DANMARKS TEKNISKE HØJSKOLE

MEDDELELSE NR. 149

Forord

Energiministeriets energiforskningsprogram (EFP) indeholder bl.a. et program for solvarme, som har til formål at medvirke til udviklingen af solvarme i Danmark.

Som en del af solvarmeprogrammet indgår "Kemiske varmelagre", som er udført på Laboratoriet for Varmeisolering, Danmarks tekniske Højskole, og er defineret til at skulle beskæftige sig med udredningsarbejde og teoretiske og praktiske undersøgelser og herigennem vurdere og udvikle varmelagre, der er egnede i forbindelse med udnyttelse af solvarme i Danmark.

I projektet har deltaget:

Civilingeniør Otto Dyrnum

Civilingeniør Klaus Ellehauge Projektleder til 29/2-84

Civilingeniør Simon Furbo Projektleder fra 1/3-84

Tekniker Flemming Karn

Tekniker Bertil Morelli

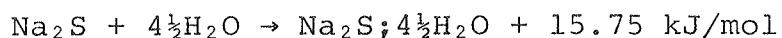
Tekniker Keld Plougmann

Sekretær Aase Castenschiold

Tegner Kenneth Sørensen.

RESUME

Der er foretaget undersøgelser af et kemisk varmepumpelager, der udnytter varmeudviklingen ved processen:



Der er påvist lagringstætheder på 90% af de teoretiske brutto- og nettolagringstætheder på hhv. 1680 og 800 kJ/l. Brutto- og nettovolumen udregnes som hhv. volumet af lagringsmaterialet og det samlede volumen af lagringsmateriale, porevolume og varmeveksler. Ved afladningstider på 5-6 døgn har det ved en afladningstemperatur været muligt at udnytte op til 36% af den oplagrede varme, idet resten er gået tabt ved irreversibiliteter ved processen.

Ved større lagre og længere afladningstider, som tilfældet er ved sæsonlagring, vil tabene formindskes og udnyttelsesgraden øges, men til trods herfor vil et lager af den her beskrevne type nok være for dyrt i konstruktion til at kunne forrente sig.

Kemiske varmepumpelagre, som det her beskrevne, har vist sig at fungere efter hensigten: Varme i form af kemisk bunden energi lagres tabsfrit, og de kemiske varmepumpelagre er særdeles attraktive, såfremt anlægsudgifterne reduceres væsentligt. Dette skulle være muligt ved anvendelse af flydende lagringsmedier, idet udnyttelsesgraden øges på grund af forbedrede varme- og massetransportegenskaber, samt at disse let lader sig transportere mellem reaktionskammer og lagerbeholdere ved pumpning. Lagerbeholderne kan udføres simplere og herved reducere de samlede anlægsomkostninger væsentligt.

SUMMARY

The purpose of the exercise is to develop a chemical heat storage which is economically and suitable to use in connection with solar energy. The system in question works as an absorption heat pump utilizing sodium sulphide as absorbent and heat storage medium and water as the working medium. This involves the reversible process $\text{Na}_2\text{S} + 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{S} \cdot 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} + 15.75 \text{ kJ/mol}$ where heat is produced during the absorption and heat is consumed during the desorption process.

The first part of the report is dealing with the thermodynamic background for the process and expressions for equilibria, temperature raises and heat of reactions are evolved and a qualitative description of the absorption - and desorption process is given.

Secondly, the apparatus used for the experiments is described and so are the experiments carried out.

During the experiments 90% of the theoretical storage density was obtained. The loadings were carried out at 80°C and lasted for 180 hours, and at a temperature of 50°C the unloadings lasted for between 50 and 150 hours, depending at the rate of heat extraction. The chemical heat storages seems promising, but must be simplified, possible by using liquid absorbents.

<u>Indholdsfortegnelse</u>	Side
Indledning	10
Baggrund	12
Varmepumpens virkemåde	17
Damptryk ved absorption	22
Reaktionsligning og ligevægtskonstanter	23
Na ₂ S - systemets fri energi	24
Temperaturforøgelsen i varmepumpen	29
Varmepumpelagerets energitæthed	34
Forsøgsmodellens konstruktion	36
Absorptionsprocessen	45
Forsøgsserier	51
Resultater og beregninger	63
Konklusion	65
Litteratur	67
Liste over udkomne rapporter	68
Projektorganisation	72

<u>Figurliste</u>	<u>Side</u>
Figur 1. Principtegning af varmepumpen	9
2. Ligevægtsdamptryk over vand og natriumsulfid.	10
3. Kurve over ΔG^0 ved vanddamps absorption i natriumsulfid, samt over vands kemiske potential ved forskellige tryk	19
4. Kurve over temperaturforhøjelsen for natriumsulfids hydratiseringstrin ved forskellige fordampertemperaturer	24
5. Principtegning af varmepumpen.....	29
6. Tegning af lagerbeholderen	30
7a. Foto af beholderens låg inden montering.....	31
7b. Lagerbeholderen inden fyldning.....	31
8a. Fixering af målepunkter på akrylstænger.....	32
8b. Placering af målepunkter i beholderen.....	32
9. Beholderen monteret med låg.....	33
10. Den færdige forsøgsopstilling.....	33
11a. Foto af natriumsulfiden efter 2 cykler.....	34
11b. Foto af natriumsulfiden efter 2 cykler.....	34
12. Temperaturprofil i natriumsulfiden ved opladning.....	39
13. Temperaturprofil i natriumsulfiden ved afladning.....	41
14. Kurver over temperatur ved opladning, ideelt forløb.....	46
15. Kurver over temperatur ved opladning, ikke ideelt forløb.....	47
16. Kurver over temperatur ved afladning uden varmetapning.....	48
17. Kurver over temperatur ved afladning med varmetapning.....	49
18. Kurverne fra figur 14-16 og 17 i idealiseret form.....	50
19. Temperaturforløbet i lagerbeholderen ved afladningsstart	51
20. Afladningsgrad som funktion af cyklusnummer..	52
21. Temperaturforløb ved frivillig afkøling af lageret.....	53

<u>Tabelliste</u>	<u>Side</u>
Tabel 1. Temperaturforøgelse ved forskellige kondensatortemperaturer.....	25
2. Beregnede maksimale lagringsværdier.....	27
3. Oversigt over forsøgsserier.....	43

Symbolliste med enheder

Der er så vidt muligt brugt SI-enheder undtagen temperaturer, der er udtrykt i $^{\circ}\text{C}$. I de termodynamiske afsnit er der i overensstemmelse med sædvane brugt enhederne cal, atmosfære og mol, ligesom temperaturen er i $^{\circ}\text{K}$.

C		
C_p	Varmefylde	$\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot ^{\circ}\text{C}^{-1}$
ΔG	Ændring i fri energi	$\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$
ΔG_f	Indhold af fri energi	$\text{Kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$
ΔH	Ændring i Enthalpi	$\text{Kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$
ΔH_f	Indhold af Enthalpi	$\text{Kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$
M	Molekylvægt	$\text{g} \cdot \text{mol}$
N	Antal cykler	Ubenævnt
n	Antal molekyler	
n	Antal	
p	Tryk	Atm.
R	Gaskonstanten	
ΔS	Entropiændring	$\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
ΔS_f	Entropiindhold	$\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
T	Temperatur	$^{\circ}\text{K}, ^{\circ}\text{C}$
t	tid	Timer, minutter
V	Volumen	ℓ
ΔV	Volumenændring	ℓ
Q	Uspecifik energimængde	
λ	Middelfri vejlængde	m
σ	Molekyldiameter	m
μ	Kemisk potential	kcal/mol

Indices henfører til

a	Absorption
c	Kondenseret fase
eq	Ligevægtstilstand
f	Dannelsesværdier for ΔG , ΔH og ΔS
g	Gasfase
h	Hydratisering
k	Kondensering
l	Væskefase
s	Fast fase
vap	Fordampning
0	En standardtilstand for ΔG , ΔH og ΔS . Som regel $T = 298^{\circ}\text{C}$ og $p = 1 \text{ atm}$.
0	En standard- eller begyndelsesværdi
1] Samhørende værdier.
2	

INDLEDNING

Inden for "Kemiske Varmelagre" indeholdt i EFP 82 , som skal beskæftige sig med udredningsarbejde og teoretiske og praktiske undersøgelser vedrørende kemisk lagring af solvarme, blev på et tidligt tidspunkt defineret et delprojekt omhandlende et kemisk varmepumpelager med natriumsulfid og vand svarende i princippet til det svenske TEPIDUS-projekt.

Projektet havde til formål at udvikle teorien bag, samt opbygge en erfaring i konstruktion og drift af kemiske varmepumpelagre, som skulle danne beslutningsgrundlag for i hvilken retning kommende projekter skulle rettes.

På baggrund heraf kan herværende rapport enten/både opfattes som slutrapport over konstruktion og afprøvning af et natriumsulfid-varmelager efter TEPIDUS-princippet eller/og som første delrapport over konstruktion af kemiske varmepumper til energilagings formål.

I herværende rapport er først en kvalitativ beskrivelse af hvilke principper, der ligger til grund for et natriumsulfidbaseret varmepumpelager og dets konstruktion og virkemåde.

Dette uddybes med beregninger og kvalitative betragtninger over de fysiske forhold, der har betydning for det beskrevne systems funktion og effektivitet som varmelager. De i litteraturen tilgængelige oplysninger har enten været for generelle eller ikke været tilbundsående nok, og det har derfor, for at skaffe et overblik over hvilke ydelser, der kunne forventes, været nødvendigt at udføre beregninger over systemets energiindhold og maximale arbejdstemperatur under givne forudsætninger samt beregninger over systemets fri energi og ligevægtsdamptryk, hvilke ligger til grund for en dybere forståelse.

Masse- og varme-transportegenskaberne som har betydning for reaktionshastigheden og dermed systemets effekt diskuteres

kvalitativt, idet der indgår for mange ukendte størrelser til kvantitative beregninger, og herunder belyses også betydningen af forskellige konstruktions-detailler.

Konstruktionen af det afprøvede system gennemgås og diskuteres, og måleresultaterne fremlægges og sammenlignes med de beregnede værdier, hvilket lægges til grund for en afsluttende diskussion og konklusion.

BAGGRUND

Varmelagring.

Lagring af varme, enten på kortere eller længere sigt, er en essentiel del af udnyttelsen af solenergi. Energi-tilstrømningen fra solen er, skønt der er rigeligt af den, hovedsageligt begrænset til perioder med solskin, og må, for at kunne udnyttes inden for et normalt forbrugsmønster, kunne oplagres kortere eller længere tid.

For så vidt angår korttidslagringen er der udviklet acceptable løsninger i form af termiske (vand) lagre, medens problematikken angående langtidslagring endnu ikke har fundet acceptable løsninger.

En udvikling af effektive langtids (sæson) lagre vil kunne skabe grundlag for en langt større og mere effektiv udnyttelse af solenergi end tilfældet er i dag.

En forudsætning for langtidslagring er at undgå, eller begrænse, det termiske tab i lagringsperioden, idet dette sætter den øvre grænse for lagring i termiske lagre og kun i begrænset omfang lader sig eliminere ved en bedre isolation.

Nogle bud på løsninger til langtidslagring er

- a) Store vandlagre ($100-10.000 \text{ m}^3$)
- b) Smeltevarmelagre
- c) Kemiske lagre
- d) Aquiferer,

idet man i alle 4 tilfælde har opgivet at isolere sig ud af varmetabet.

a) og d) udnytter, at varmeafgivelsen er proportional med overfladen, medens varmeindholdet er proportionalt med volumet og, at overfladen bliver lille i forhold til volumet for store volumer og dermed, at varmetabet bliver lille i forhold til det totale varmeindhold.

b) udnytter, at visse saltsmelter kan henstå underafkølede længere tid, og først ved størkning afgiver sit indhold af latent varme.

Fordele: Ingen termiske tab.

Ulemper: Processen er vanskelig at kontrollere.

c) udnytter, at der forbruges varme til en reversibel kemisk proces, og at denne varme igen frigives, når processen forløber baglæns, hvilket kan udsættes så længe som ønskeligt ved en fysisk adskillelse af reaktionsprodukterne.

Fordele: Ingen termiske tab, stor lagertæthed.

Ulemper: Miljøhensyn, vanskeligt kontrollable processer.

Idet de kemiske lagre byder på væsentlige fordele i form af stor energitæthed og frihed for termiske tab i lagringsperioden, vil det være fordelagtigt at udnytte disse, såfremt de tekniske og konstruktionsmæssige problemer kan løses.

Princippet i et kemisk varmelager er at udføre en reversibel, varmekrævende kemisk reaktion, separere et eller flere af produkterne og opbevare dem fysisk adskilte fra hinanden og derved forhindre reaktionen i at forløbe baglæns, og endelig, når varmen skal genbruges, at blande produkterne sammen, så den varmeudviklende reaktion kan forløbe.

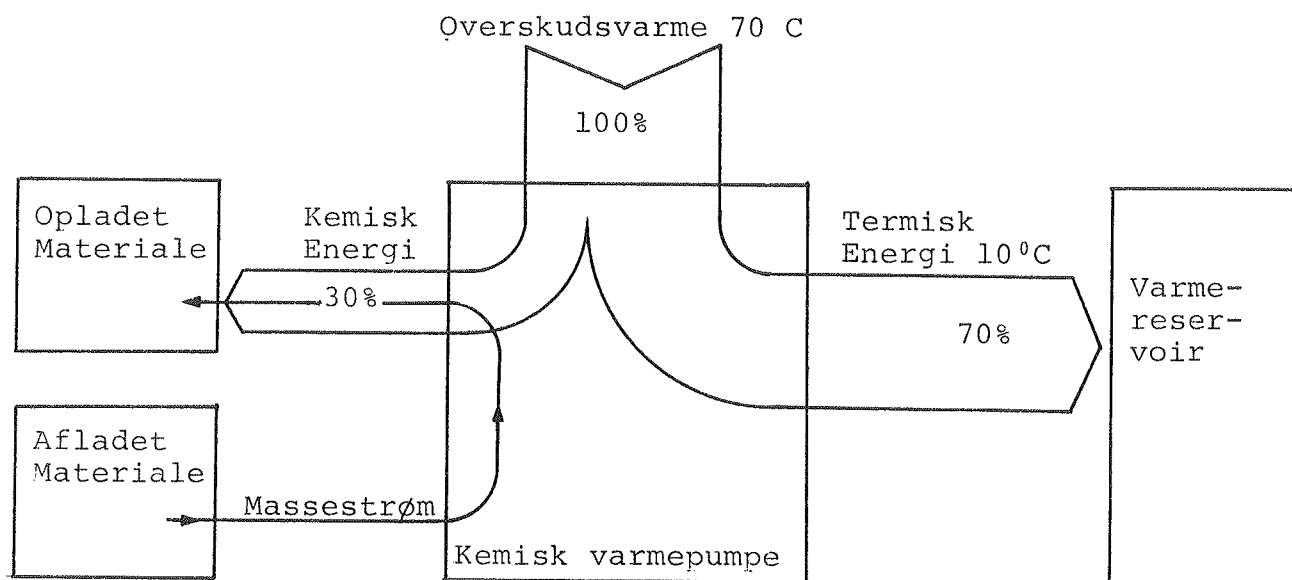
Af praktiske hensyn vil man som regel separere et gasformigt produkt fra de øvrige, hvilket enten kan ske ved pumpning, hvilket kræver højkvalitativ energi til komprimering, eller ved at gassen fortættes eller absorberes i et andet materiale, hvorved der i begge tilfælde udvikles varme.

Ved den omvendte varmeafgivende proces, hvor gassen skal tilføres reaktionsblandingen, for at der kan udvikles varme, vil enten kompressionsenergien gå tabt, eller der skal tilføres varme for at fordampe/desorbere den fortættede/absorberede gas. Den sidstnævnte metode med fortætning-fordampning/absorption-desorption af gassen, hvortil der hhv. skal afgives overskudsvarme - forbruges varme er princippet i kemisk

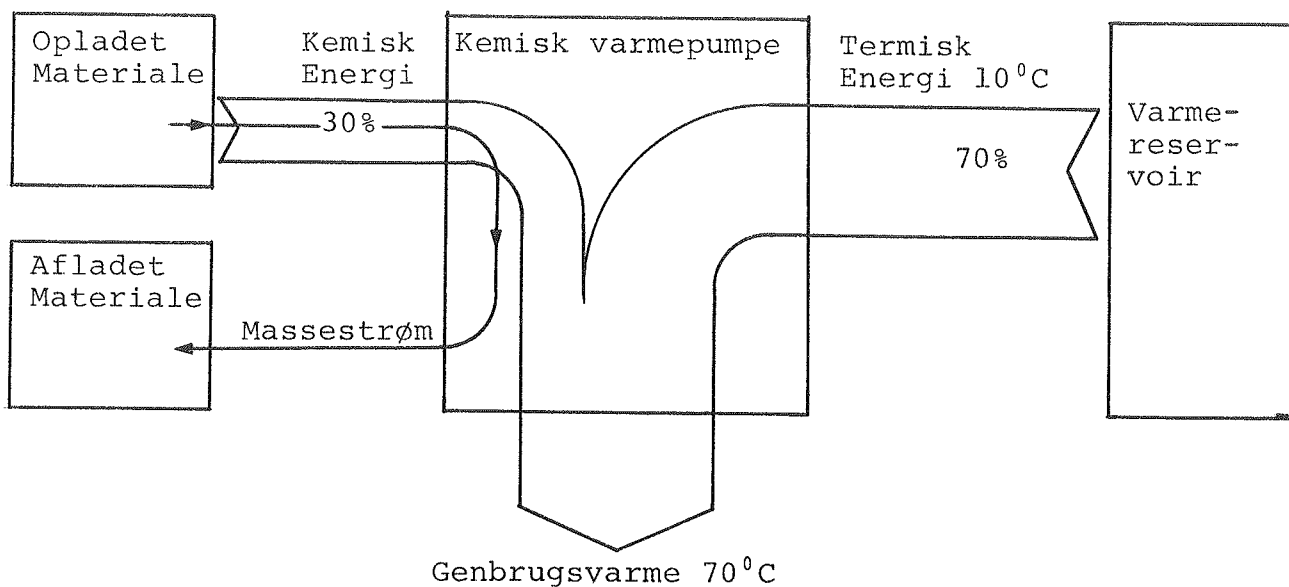
varmepumpning.

En fordel ved varmepumpningen er dels, at den ikke bruger højkvalitativ energi til kompression, og dels at den nødvendige varme til- og fraførsel kan ske ved lav temperatur ($0-10^{\circ}\text{C}$).

Lidt forenklet kan et op-/afladnings forløb anskueliggøres ved følgende diagram



O P L A D N I N G



A F L A D N I N G

hvor den kemiske varmepumpe kan udføre transformationen mellem varmeenergi ved høj temperatur på den ene side og kemisk energi og varmeenergi ved lav temperatur på den anden side.

Valget af hvilken kemisk reaktion man vil benytte vil være bestemt af bedst muligt at tilgodese følgende krav:

- 1) passende (høj) temperaturforskkel mellem "varm" og "kold" side svarende til bedst udnyttelse af tilgængelige temperaturer,
- 2) stor energitæthed,
- 3) passende fordeling mellem kemisk energi og varmeenergi ved lav temperatur.

Omkostninger ved hhv. lagring af kemikalier og flytning af varme mellem varmereservoir og varmepumpe.

- 4) god reaktionshastighed,
- 5) kendt teknologi,
- 6) simpel konstruktion og billige kemikalier,
- 7) miljøhensyn - giftighed - korrosivitet.

Kravet om høj temperaturforskkel er et absolut krav for, at processen kan anvendes i forbindelse med varmekilder med forud fastlagte temperaturer. Temperaturforskellen er fastlagt ud fra termodynamikken og kan bruges til en første frasortering af uegnede processer.

Også krav til giftighed og miljøhensyn er absolutte krav bestemt af hvilke risici, der kan tolereres i forbindelse med det påtænkte anvendelsesområde.

De øvrige krav kan frafaldes i større eller mindre omfang med virkning på anlæggets økonomi og effektivitet, og det er især disse, der må gøres til genstand for en samlet vurdering ved den endelige udvælgelse af hvilken kemisk reaktion, der skal benyttes.

Uden at gøre nærmere rede herfor, ser det ud som reaktionen mellem natriumsulfid og vand er egnet som lagringsmateriale i forbindelse med solvarme, hvorfor dette er gjort til genstand for undersøgelserne beskrevet i herværende rapport.

Det skal nævnes, at valget af natriumsulfid/vand er foretaget på baggrund af undersøgelser foretaget på Kungliga Techniska Högskolan [3] i Stockholm, og at et svensk firma "TEPIDUS" med samme baggrund er i gang med et lignende projekt.

Afgørende for valget af natriumsulfid har især været den store lagringstæthed sammen med den høje temperaturforøgelse, og det er inden for disse rammer, man har søgt at løse de øvrige problemer.

VARMEPUMPENS VIRKEMÅDE

Det beskrevne system er en diskontinuert arbejdende kemisk varmepumpe, d.v.s. at op- og afladning ikke kan foregå samtidig og, at oplagret varme bindes i form af kemisk energi.

Som absorptionsmedium er brugt natriumsulfid, og arbejdsmediet er vand/vanddamp.

En principskitse af varmepumpen er vist på fig. 1 med to varmeisolerede beholdere, der er vacuumtætte og forbundne.

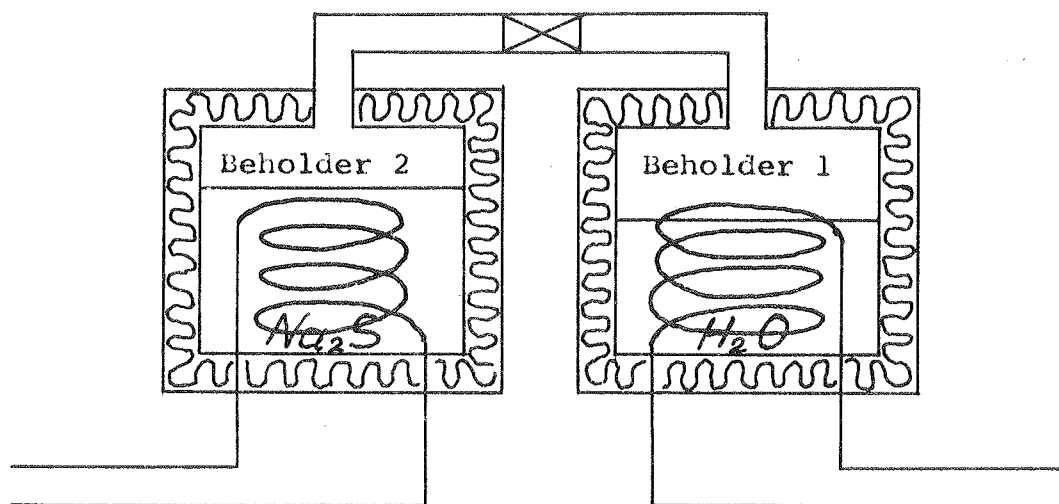
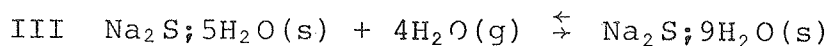
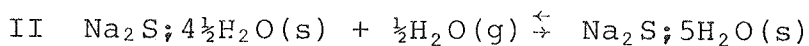
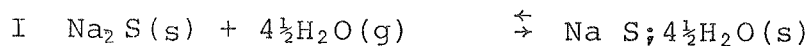


Fig. 1. Principskitse af varmepumpen.

Tørt natriumsulfid er hygroskopisk, og hvert mol tørt Na₂S optager op til 9 mol krystalvand i tre trin [2].



De tre processer I, II og III er alle reversible, og reaktionens retning afhænger af natriumsulfidens temperatur og partialtrykket af vanddamp i det omgivende porevolumen, idet ligevægtsdamptrykket over natriumsulfid er en funktion af

natriumsulfidens temperatur

$$p = p_0 \exp \left[\frac{-\Delta H}{RT} \right] \quad \text{hvor}$$

ΔH er Enthalpiændring ved krystalvandsoptagelsen

R er Gaskonstanten

T er Absolut temperatur

p er Tryk ved temperaturen T .

p_0 er Tryk ved referencetemperaturen T_0

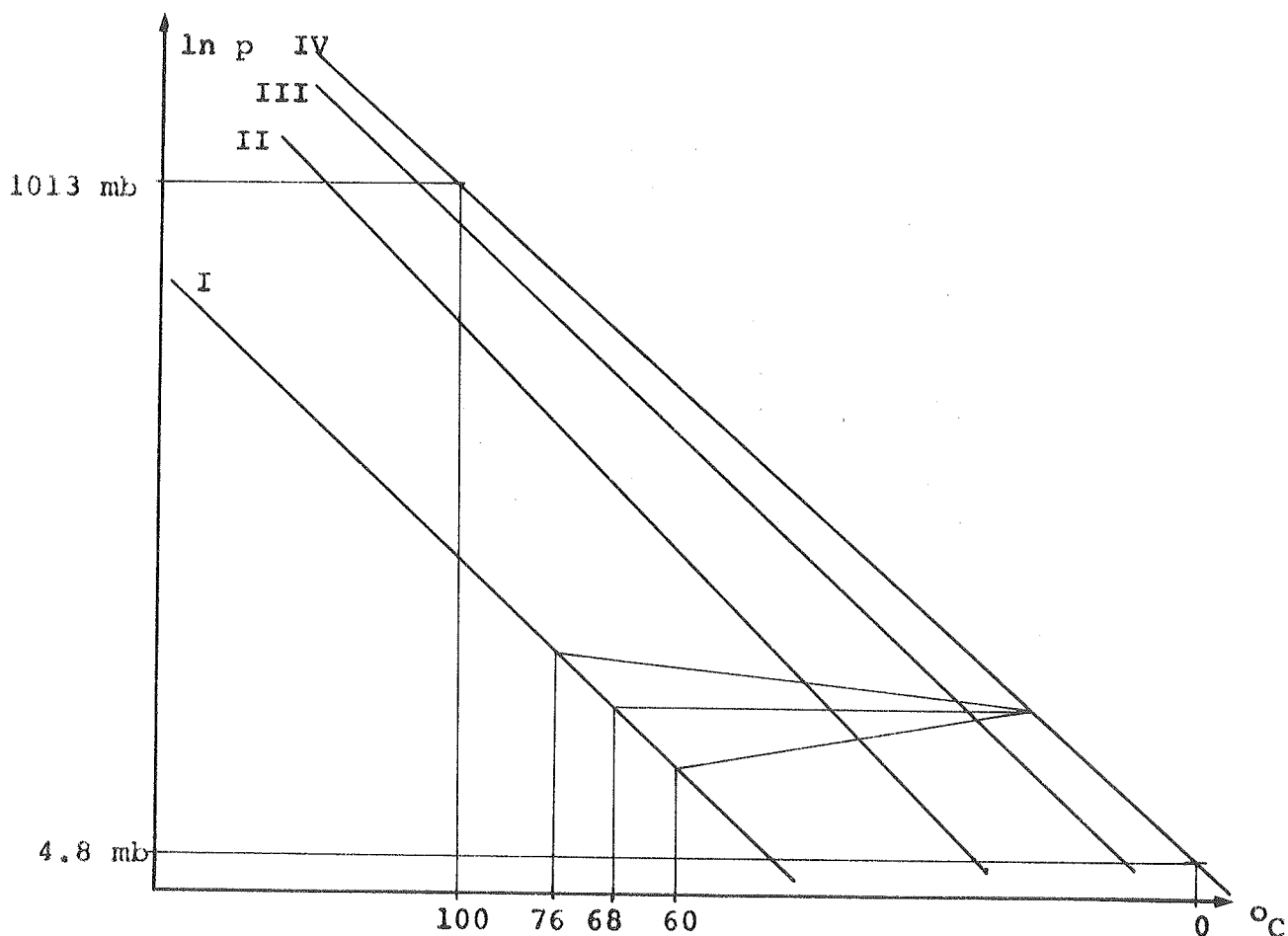
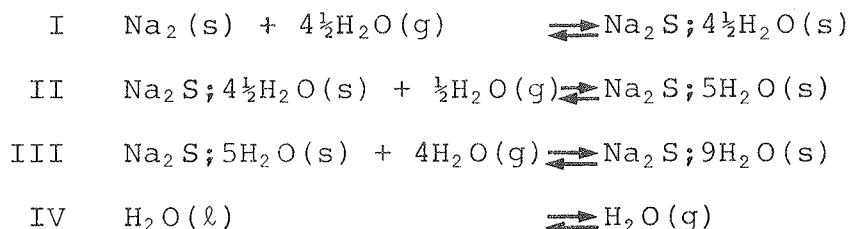


Fig. 2. Kurve over $\ln p$ versus $\frac{1}{T}$ for ligevægtsdamptrykket over vand, IV, og over natriumsulfids tre hydratiserings-trin I, II og III.

Systemet, der er pumpet tomt for atm. luft, vil overladt til sig selv indstille sig, så der er trykligevægt i de to beholdere.

Ved en ideel isolering vil systemet ikke kunne udveksle varme med omgivelserne, og trykligevægt i de to beholdere forudsætter en temperaturdifferens mellem vand og natriumsulfid svarende til, at både natriumsulfid og vand skal være i ligevægt med vanddampene ved det aktuelle vanddamptryk.

På fig. 2 ses ligevægtskurver over reaktionerne:



Hvis vandet i beholderen 1 antages at være 10°C , vil vanddamptrykket i systemet være mættet vanddamps tryk ved $10^\circ\text{C} \sim 11.8 \text{ mbar}$.

Af kurve 1 fig. 2 ses, at natriumsulfiden skal være 66°C for at være i ligevægt med vanddamp ved 11.8 mbar ved reaktion I .

Såfremt natriumsulfidens temperatur er lavere end ligevægts-temperaturen på 66°C , vil den absorbere vanddamp for at forsøge at etablere ligevægtstrykket, der er lavere end 11.8 mbar . Dette vil skabe en trykdifferens mellem de to beholdere, og vanddamp vil strømme fra beholder 1 til beholder 2.

Ved vandabsorptionen vil der udvikles varme, absorptionsvarmen, der vil varme natriumsulfiden op, hvorved ligevægtstrykket over natriumsulfiden vil stige. Da der strømmer vanddamp fra beholder 1 til beholder 2, må der fordampe vand fra beholder 1, hvortil der kræves varme, fordampningsvarmen, som tages fra vandet, hvorved dettes temperatur synker. Herved sænkes damptrykket over vandet, medens det stiger over natriumsulfiden. Når trykkene i de to beholdere er lige store, er systemet i ligevægt. Hvis natriumsulfiden omvendt er varmere end ligevægtstemperaturen, vil den tørre ud, idet det bundne krystalvand fordamper. Hertil bruges varme, desorptionsvarmen,

der tages fra natriumsulfiden, hvorved denne synker i temperatur, og ligevægtsdamptrykket falder.

Det desorberede vand vil fortætte i beholder 1 under afgivelse af fordampningsvarme. Herved stiger trykket og temperaturen i beholder 1, medens det falder i beholder 2, indtil ligevægt er opnået.

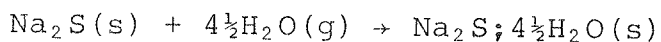
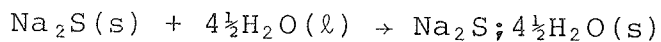
Til fordampning af vand medgår en varmemængde, fordampningsvarmen, ΔH_k , på 10.52 kcal/mol H_2O , der igen frigives ved fortætning som fortætningsvarme.

Til desorptionsprocessen $Na_2S \cdot 4\frac{1}{2}H_2O(s) \rightarrow Na_2S(s) + 4\frac{1}{2}H_2O(g)$ medgår ligeledes en varmemængde, desorptionsvarmen, ΔH_a på 15.02 kcal/mol H_2O . Den samme varmemængde frigives ved absorptionsprocessen $Na_2S(s) + 4\frac{1}{2}H_2O(g) \rightarrow Na_2S \cdot 4\frac{1}{2}H_2O(s)$.

Absorptionsvarmen ΔH_a kan sammensættes af to størrelser, vands fortætningsvarme ΔH_k og hydratiseringsvarmen ΔH_h således, at

$$\Delta H_a = \Delta H_k + \Delta H_h$$

svarende til en opdeling af reaktionen



Opladning.

Ved opladningen af systemet tilføres der fra en ydre varmekilde varme til beholder 2 gennem den indbyggede varmespiral. Herved varmes natriumsulfiden op til over ligevægtstemperaturen og dehydratiseres. Den afgivne vanddamp strømmer over i beholder 1, hvor det fortættes og afgiver sin fortætningsvarme til vandet, der herved opvarmes.

Hvis vandet i beholder 1 ikke afkøles, vil systemet efter nogen tid komme i ligevægt ved et højere tryk, svarende til vanddamps tryk over natriumsulfid ved den højere temperatur hidrørende fra den ydre varmekilde. For at undgå dette, skal der fraføres en varmemængde fra beholder 1.

Nettoresultatet er, at der tilføres varme ved en høj temperatur til beholder 2, der fraføres varme ved en lav temperatur fra beholder 1. Natriumsulfiden afgiver sit krystalvand, der overføres i form af damp til beholder 1, hvor det fortættes og vandmængden øges. Ved desorption fra natriumsulfiden tørres denne og lagrer herved energi til at drive processen den modsatte vej svarende til, at den lagrede energi nyttiggøres som varmeenergi.

Afladning.

Ved afladning af systemet afgiver natriumsulfiden i beholder 2 noget af sin varme, der herved kan nyttiggøres. Herved synker temperaturen i natriumsulfiden, ligevægtsdamptrykket synker, og der vil optages vanddamp i natriumsulfiden som krystalvand, hvor det vil afgive sin absorptionsvarme, der vil opvarme natriumsulfiden. Svarende til vanddampabsorptionen i natriumsulfiden vil der ske en fordampning af vand i beholder 1 og denne vil afkøles, da den skal levere en varmemængde svarende til fordampningsvarmen for det fortættede vand. For at undgå at systemet indstiller sig i en ny ligevægt ved lavere tryk, må der, så længe der fraføres varme fra beholder 2, tilføres varme til beholder 1 for at opretholde uligevægten mellem de to beholdere, da denne er drivkraft for damptransporten mellem de to beholdere og hermed for udviklingen af den varme i beholder 2, der skal nyttiggøres.

Nettoresultatet ved afladning er, at der fraføres varme ved høj temperatur fra beholder 2, tilføres varme ved lav temperatur til beholder 1, og der fordamper vand fra beholder 1, der overføres til beholder 2, hvor det optages i natriumsulfiden, indtil denne har optaget sin maximale vandmængde svarende til, at systemet er helt afladet.

DAMPTRYK VED ABSORPTION

I Clausius-Clapeyrons ligning [1] for kondenseret fase i ligevægt med gasfase

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} \quad \text{indsættes}$$

$$\Delta S = \bar{S}_g - \bar{S}_k = \frac{\Delta H_k}{T}$$

$$\Delta V = \bar{V}_g - \bar{V}_k$$

hvor \bar{S} og \bar{V} er den molære entropi og volumen, og indices g og k refererer til gasfase og kondenseret fase, den sidste kan såvel være vand som salthydrat. Idet volumenændringen af den kondenserede fase regnes for 0, og vanddampen antages at være en ideel gas, så $p \bar{V} = RT$ fås

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_k}{T \cdot \bar{V}} =$$

$$\frac{d \ln p}{d \frac{1}{T}} = \frac{T \Delta H_k}{p \bar{V}} = \frac{\Delta H_k}{R} \quad \text{som integreres til}$$

$$\ln p = \frac{\Delta H_k}{RT} + K, \quad \text{idet } \Delta H_k \text{ antages temperaturafhængig.}$$

Konstanten K udregnes ud fra standardtilstanden, hvor:

$$RT_0 \ln p_0 = \Delta G^0 = \Delta H^0 - T_0 \Delta S^0 \quad \text{eller}$$

$$\ln p_0 = \frac{\Delta G^0}{RT_0} = \frac{\Delta H^0}{RT_0} - \frac{T_0 \Delta S^0}{RT_0} \quad \text{d.v.s.} \quad K = - \frac{\Delta S^0}{R}.$$

Heraf fås

$$\ln p = \frac{\Delta H_k}{RT} - \frac{\Delta S^0}{R} \quad \text{som giver ligevægtstrykket som}$$

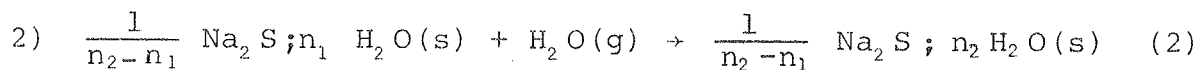
funktion af temperaturen inden for intervaller, hvor H_k kan anses for at være konstant.

Ved en grafisk afbildning af $\ln p$ versus $\frac{1}{T}$ fremkommer en ret linie med hældning $= \Delta H_k$.

REAKTIONSLIGNING OG LIGEVÆGTSKONSTANTER



$$K_k = \frac{\{\text{H}_2\text{O (l)}\}}{\{\text{H}_2\text{O (g)}\}}$$



$$K_a = \frac{\{\text{Na}_2\text{S}; n_2 \text{H}_2\text{O}\}^{\frac{1}{n_2 - n_1}}}{\{\text{Na}_2\text{S}; n_1 \text{H}_2\text{O}\}^{\frac{1}{n_2 - n_1}} \cdot \{\text{H}_2\text{O (g)}\}}$$

hvor K_k og K_a er kondensations- og absorptions ligevægtskonstanterne og $\{x\}$ betegner stoffet x 's aktivitet.

Aktiviteterne af de faste faser og vand er 1, og hvis vanddamps aktivitet sættes lig med 1 ved $p = 1$ atm. ved reaktionstemperaturen, fås ligevægtskonstanterne til

$$K_k = \frac{1}{p_{eq}}$$

$$K_a = \frac{1}{p_{eq}}$$

hvor p_{eq} er ligevægtstrykket ved den pågældende temperatur, og idet ændringen i standard fri energi ΔG^0 for reaktionen er $\Delta G^0 = -RT \ln K$ fås

$$\Delta G_k^0 = RT \ln p_{eq} \quad (3)$$

$$\Delta G_a^0 = RT \ln p_{eq} \quad (4)$$

Na₂S - SYSTEMETS FRI ENERGI

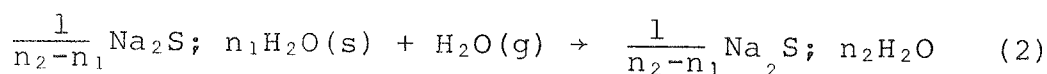
Natriumsulfid/vand systemet består af to del-systemer, der indeholder hvert sit kondenserende absorptionsmiddel, og et fælles gasformigt arbejdsmedie.

Arbejdsmediet, vanddamp, kan reversibelt absorberes af såvel delsystem 1, der består af flydende vand, som af delsystem 2, der består af natriumsulfid.

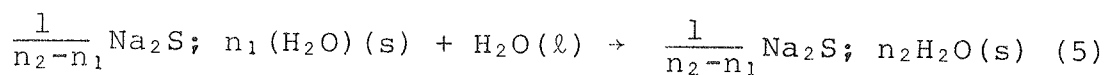
I delsystem 1 foregår reaktionen:



og i delsystem 2 foregår reaktionen:



Total reaktionen er: (2)-(1)



Den drivende kraft i såvel reaktion (1) som (2), og således også i reaktion (5) er forskellen i vands fri energi ved overgangen fra den ene fase til den anden.

Vands fri energi i de forskellige faser er funktioner af fasens sammensætning samt af dens tryk og temperatur.

Ved at variere temperaturen af vandet i system (1) og af natriumsulfiden i system (2) kan man variere den fri energi af vand i de to faser og dermed forskellen i fri energi ved overgang fra den ene fase til den anden.

Ved total reaktionen (5) er ændringen i fri energi

$$\Delta G_h = \Delta G_a - \Delta G_k$$

hvor indices h, a og k betegner hydratisering, absorption og kondensation.

Afhængig af, om ΔG_h er negativ eller positiv, vil reaktionen (5) gå mod hhv. højre eller venstre, og for $\Delta G_h = 0$ vil de to faser være i ligevægt med hinanden, og reaktionen vil gå i stå.

Ændringen i vands fri energi ved reaktion (1) er:

$$\Delta G_k = \Delta G_k^0 - RT_1 \ln p_1 \quad (6)$$

idet

$$\Delta G_k = \Delta G_{\ell} - \Delta G_g \quad \text{og} \quad \Delta G_g = \Delta G_g^0 + RT_1 \ln p_1$$

og for reaktion (2):

$$\Delta G_a = \Delta G_a^0 - RT_2 \ln p_2 \quad (7)$$

idet

$$\Delta G_a = \Delta G_s - \Delta G_g \quad \text{og} \quad \Delta G_g = \Delta G_g^0 + RT_2 \ln p_2$$

og for total reaktionen (5)

$$\Delta G_h = \Delta G_a - \Delta G_k \quad (8)$$

$$\Delta G_h = \Delta G_a^0 - \Delta G_k^0 - (RT_2 \ln p_2 - RT_1 \ln p_1) \quad (9)$$

idet p_1 og T_1 og p_2 og T_2 er tryk og temperaturer, ved hvilke reaktionerne (1) hhv. (2) foregår, og ΔG_k og ΔG_a er ændringen i standard fri energi for de to reaktioner, d.v.s. ved standardomstændighederne $p = 1$ atm og den aktuelle temperatur. Det noteres, at ΔG_k^0 og ΔG_a^0 er temperaturafhængige.

Hvis temperaturen i de to delsystemer er ens, skrives ændringen i fri energi som

$$\Delta G_h = \Delta G_a^0 - \Delta G_k^0 - RT \ln \frac{p_2}{p_1} \quad (10)$$

og hvis trykket i delsystemerne også er ens:

$$\Delta G_h = \Delta G_a^0 - \Delta G_k^0 = RT \ln \frac{p_{2eq}}{p_{1eq}} \quad (11)$$

idet

$$0 = \Delta G_k^0 - RT_1 \ln p_{1,eq} \quad (12)$$

og

$$0 = \Delta G_a^0 - RT_2 \ln p_{2,eq} \quad (13)$$

Når systemet anvendes som kemisk varmepumpe, vil de to delsystemer have forskellig temperatur.

Såfremt temperaturen T_1 vælges således, at p_2 er ligevægtsdamptrykket over vand ved temperaturen T_1 , fås af (7) og (12)

$$\ln p_2 = \frac{\Delta G_k^0}{RT_1} \quad (14)$$

og

$$\Delta G_a = \Delta G_a^0 - \frac{T_2}{T_1} \Delta G_k^0 \quad (15)$$

hvor ΔG_k og ΔG_a^0 er ændringen i standard fri energi for reaktion 1 og reaktion 2 ved temperaturer på hhv. T_1 og T_2 og et vanddamptryk på 1 atm.

Herved bliver ΔG_a en funktion af både T_1 og T_2 .

For reaktion (1) fås ved ligevægt ved temperaturen T_1

$$\Delta G_k = 0 = \Delta G_{H_2O(l)} - G_{H_2O(g)} = \Delta G_{H_2O(l)} - \Delta G_{H_2O(g)} - RT_1 \ln p$$

og idet $\Delta G_k^0(T_1) = \Delta G_{H_2O(l)}^0 - \Delta G_{H_2O(g)}^0$ fås

$$\Delta G_k^0 = + RT \ln p \quad (16)$$

integration af Clausius-Clapeyrons formel

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{-\Delta H_{\text{vap}}}{RT^2} \quad \text{giver, idet } \Delta H_{\text{vap}} \text{ regnes som}$$

konstant

$$\ln p = \ln p_0 + \frac{\Delta H_k}{RT} - \frac{H_k}{RT^0}$$

som indsat i (16) giver

$$\Delta G_k^0 = RT \ln p_0 + \Delta H_k \left(1 - \frac{T_1}{T_1^0} \right) \quad (17)$$

og for $p_0 = 1$ atm og den tilsvarende ligevægtstemp. $T_1^0 = 373$ K

$$\Delta G_k^0 = \Delta H_k \left(1 - \frac{T_1}{T_1^0} \right) = \Delta H_k \left(1 - \frac{T_1}{373} \right) \quad (18)$$

tilsvarende fås for reaktion (2), idet ΔH_a er absorptionsvarmen og T_2^0 temperaturen, der svarer til ligevægtstrykket 1 atm.

$$\Delta G_a^0 = \Delta H_a \left(1 - \frac{T}{T_2^0} \right) \quad (19)$$

I intervaller, hvor ΔH_k og ΔH_a kan regnes for konstante, fås en lineær afhængighed af temperaturen for ΔG^0 .

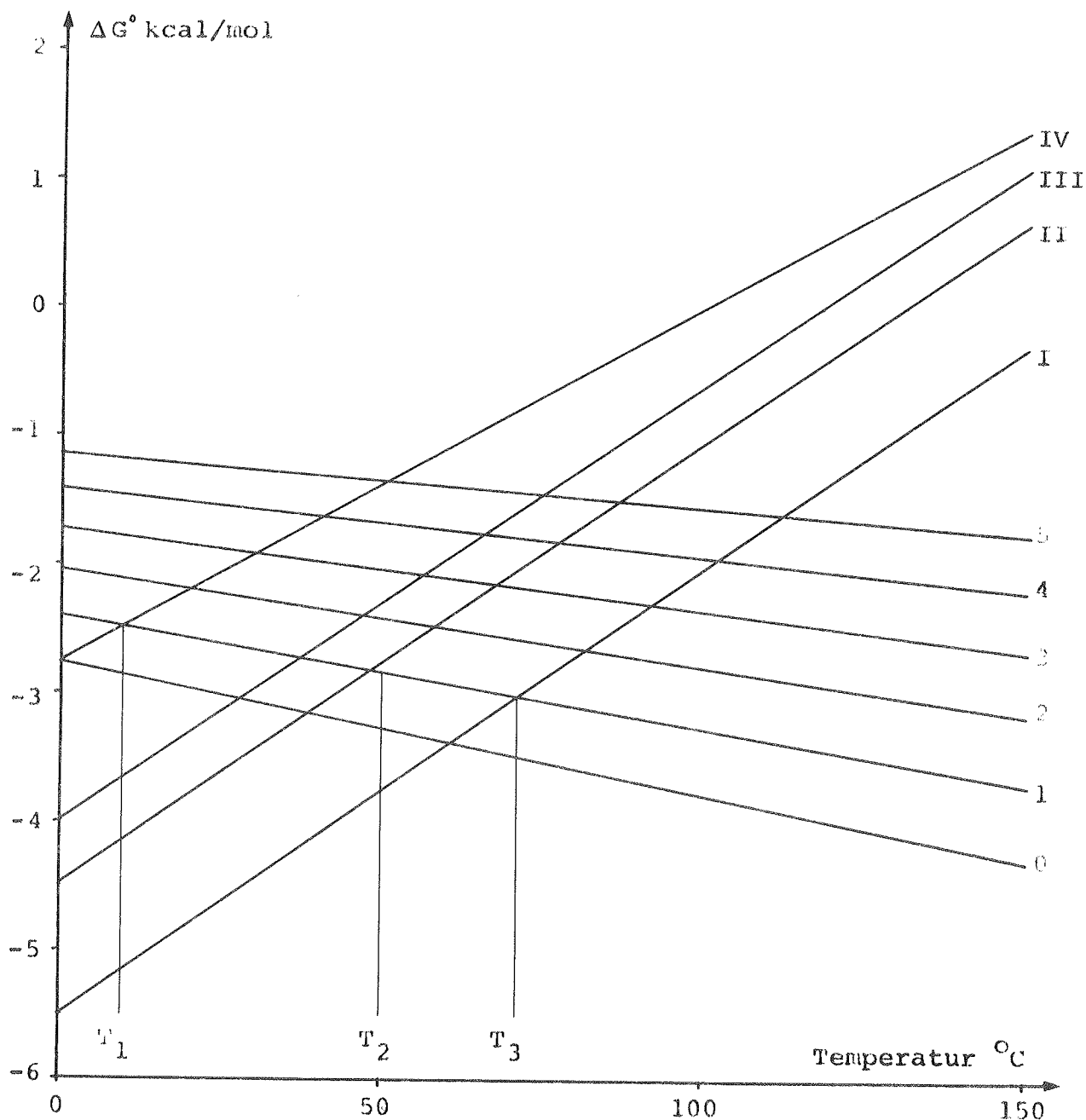


Fig. 3. ΔG^0 som funktion af temperaturen for natriumsulfids forskellige hydratiseringstrin, samt for vands kondensation, beregnet efter (18) og (19). Linierne 0,1,2,---5 giver vands kemiske potential, $\mu = RT \ln p$, som funktion af temperaturen ved ligevægtstrykkene svarende til 0, 10 ----- 50°C.

Af fig. 3 ses, at den drivende kraft ΔG for absorptionen øges jo højere vandets temperatur er i forhold til natriumsulfiden.

Ved at betragte vand ved en bestemt temperatur T_1 og natriumsulfid ved en anden temperatur T_2 ses, at ΔG for absorptionen er den lodrette afstand ved T_2 °C mellem natriumsulfidens ΔG^0 linie og den af linierne for vands kemiske potential, der svarer til ligevægt ved T_1 °C. På fig. 3 er indtegnet eksempel for $T_1 = 10^\circ\text{C}$ og $T_2 = 50^\circ\text{C}$.

Hvis natriumsulfidens temperatur øges, falder ΔG og bliver 0 ved temperaturen T_3 , der er den øvre grænse for den temperatur, natriumsulfid kan have, hvis det skal absorbere vanddamp med et ligevægtstryk svarende til temperaturen T_1 ; i eksemplet ca. 72°C .

TEMPERATURFORØGELSEN I VARMEPUMPEN

Beregning af den maximale temperaturforskel ΔT_{\max} .

Idet temperaturforskellen mellem vand og natriumsulfid betegnes med ΔT , ses af fig. 3, at når ΔT øges, falder ΔG_a , indtil $\Delta G_a = 0$ svarende til ligevægt, hvor den største værdi for ΔT , ΔT_{\max} , opnås.

For $\Delta G_a = 0$ giver ligning (6) og (7):

$$\frac{\Delta G_a^0}{RT_2} = \frac{\Delta G_k^0}{RT_1} = \ln p_{eq} \quad (20)$$

svarende til, at ligevægtstrykket er ens over vand og natriumsulfid.

Idet indices 1 og 2 betegner hhv. reaktion 1 og reaktion 2, giver Clausius-Clapeyrons integrerede ligning ligevægtstrykkene p_1 over vand:

$$\begin{aligned} \ln p_1 &= \ln p_0 - \frac{\Delta H_k}{K} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_1} \right), \text{ og idet} \\ \Delta G_k^0 &= RT_0 \ln p_0 \quad \text{fås} \\ \ln p_1 &= \frac{\Delta G_k^0}{RT_0} - \frac{\Delta H_k}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_1} \right) \end{aligned} \quad (21)$$

og tilsvarende for ligevægtstrykket over natriumsulfid

$$\ln p_2 = \frac{\Delta G_a^0}{RT_0} - \frac{\Delta H_a}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (22)$$

Indeks 0 betegner fælles referencetemperatur T_0 og ΔG_k^0 , og ΔG_a^0 er henførte til denne temperatur.

ΔH_k og ΔH_a er forudsat konstante inden for det aktuelle temperaturinterval for, at Clausius-Clapeyrons ligning kan integreres og kan derfor sættes lig hhv. ΔH_k^0 og ΔH_a^0 .

Ved ligevægt mellem vand og natriumsulfid er $p_1 = p_2$, og ligning (21) og (22) sættes lig hinanden:

$$\frac{\Delta G_k^0}{RT} - \frac{H_k^0}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_1} \right) = \frac{\Delta G_a^0}{RT_0} - \frac{\Delta H_a^0}{R} = \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (23)$$

$$T_2 = \frac{T_0 \Delta H_a^0}{(\Delta H_a^0 - H_k^0) - (G_a^0 - \Delta G_k^0) + \frac{T_0}{T_1} \Delta H_k^0}$$

$$\Delta T_{\max} = T_2 - T_1 = \frac{(T_0 - T_1)(\Delta H_a^0 - H_k^0) + T_1(\Delta G_a^0 - \Delta G_k^0)}{(\Delta H_a^0 - \Delta H_k^0) - (\Delta G_a^0 - \Delta G_k^0) + \frac{T_0}{T_1} \Delta H_k^0}$$

Ved at indføre hydratiseringsenthalpien

$\Delta H_h = \Delta H_a - \Delta H_k$ og ændringen i fri energi ved hydratiseringen $\Delta G_h = \Delta G_a - \Delta G_k$ fås

$$\Delta T_{\max} = \frac{(T_0 - T_1) \Delta H_h^0 + T_1 \Delta G_h^0}{\Delta H_h^0 - \Delta G_h^0 + \frac{T_0}{T_1} \Delta H_k^0} \quad (24)$$

ΔH_h^0 og ΔG_h^0 svarer til ændringen i enthalpi og fri energi ved hydratiseringen, d.v.s. ved at fast natriumsulfid optager et mol flydende vand som krystalvand.

Ud fra kendskab til ΔH^0 og ΔG^0 er det så muligt at beregne ΔT_{\max} , den maximale temperaturforhøjelse, systemet kan udføre anvendt som varmepumpe.

Værdierne for ΔH_h^0 og ΔG_h^0 beregnes ud fra kendskab til de indgående stoffers standard dannelsesværdier

$$\Delta H_f^0(H_2O, l), \Delta H_f^0(Na_2S; x H_2O); \quad x = 0, 4\frac{1}{2}, 5 \text{ og } 9;$$

$$\Delta G_f^0(H_2O, l), \Delta G_f^0(Na_2S; x H_2O) \quad x = (0, 4\frac{1}{2}, 5 \text{ og } 9) \quad [2]$$

Problemet er blot, at medens ΔH_f^0 -værdierne generelt er tilgængelige i litteraturen, er ΔG_f^0 -værdierne det ikke. H. Stymne [3] har for 43 salhydrater, hvor der fandtes oplysninger om både ΔH_f^0 og ΔG_f^0 , fundet korrelationen

$$\Delta G_a^0 = 0.96 (\Delta H_a^0 + 10.5)$$

som inden for beregningsusikkerheden lige vel kan skrives

$$\Delta G_a^0 = \Delta H_a^0 + 10.50 \quad \text{eller}$$

$$\Delta G_h^0 + \Delta G_k^0 = \Delta H_h^0 + \Delta H_k^0 + 10.5$$

Idet fortætningsvarmen for vand $\Delta H_k^0 = -10.52$ fås

$$\Delta G_h^0 + \Delta G_k^0 = \Delta H_h^0 = \Delta G_a^0 \quad \text{og da} \quad (25)$$

$\Delta G_k^0 = \Delta H_k^0 \left(1 - \frac{298}{373}\right)$ ifølge ligning 18 ved reference-
temperaturen $T_1 = 298K$
fås for ΔT_{\max}

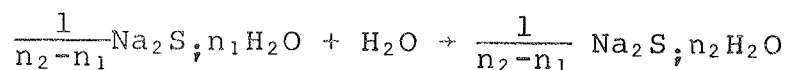
$$\Delta T_{\max} = \frac{T_0 \Delta H_h^0 - T_1 \Delta H_k^0 \left(1 - \frac{T_0}{373}\right)}{\Delta H_k^0 \left(1 - \frac{T_0}{373}\right) + \frac{T_0}{T_1} \cdot \Delta H_k^0} \quad (26)$$

Ved indsættelse af $T_0 = 298.16^0$ og $\Delta H_k^0 = 10.52$ kcal/mol
fås

$$\Delta T_{\max} = \frac{298.2 \cdot \Delta H_h^0 + T_1 \cdot 2.1144}{-10.52 \frac{298}{T_1} - 2.1144}$$

idet det erindres, at ΔH beregnes for 1 mol vand ved den
pågældende reaktion.

For reaktionen



hvor (n_1, n_2) antager værdierne $(0, 4.5)$, $(4.5, 5)$ og $(5, 9)$
findes [4]

$$\Delta H_h^0(0 \rightarrow 4.5) = -4.50 \quad \Delta H_h^0(4.5 \rightarrow 5) = -3.28 \quad \Delta H_h^0(5 \rightarrow 9) = -2.68$$

Ved indsættelse i (27) beregnes ΔT_{\max} for forskellige værdier
af T_1 for de tre reaktionsligninger.

Disse værdier er afbildet grafisk i fig. 4.

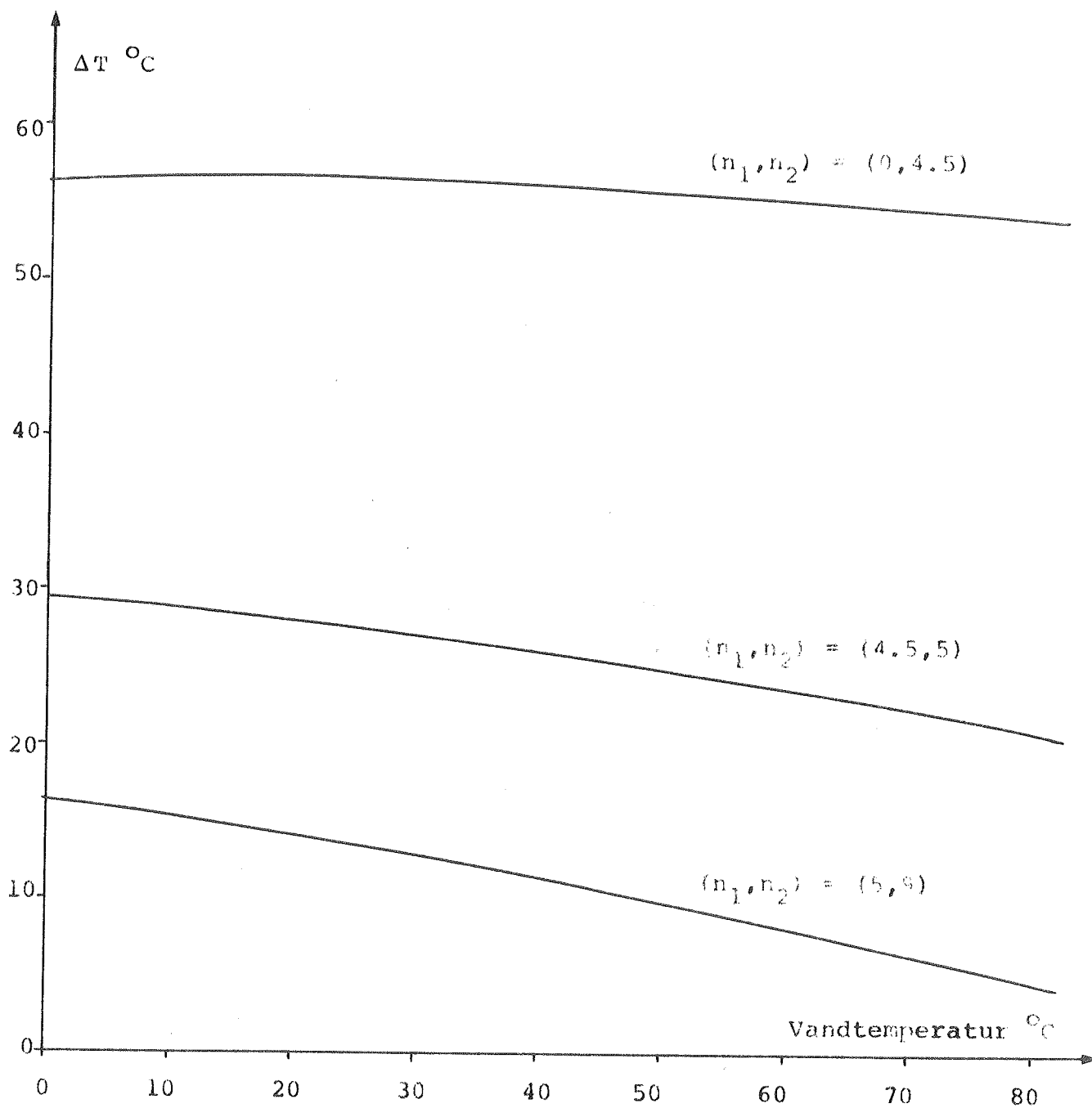


Fig. 4. ΔT_{\max} som funktion af vandtemperatur for Na_2S 's tre hydratiseringstrin.

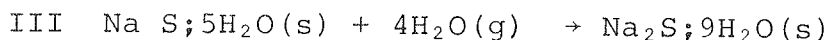
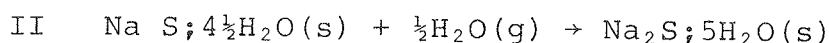
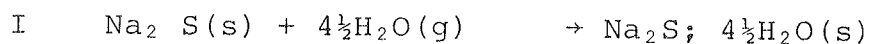
$\begin{matrix} n_1 & n_2 \\ T^{\circ}C \end{matrix}$	0, 4.5	4.5, 5	5, 9
0	56.20	29.46	16.31
10	56.32	28.76	15.21
20	56.34	27.96	14.01
30	56.25	27.06	12.71
40	56.03	26.05	11.31
50	55.71	24.95	9.82
60	55.28	23.75	8.23
70	54.75	22.45	5.56
80	54.12	21.05	4.79

Tabel 1. Tabel over ΔT_{\max} ved forskellige vandtemperaturer T_1 beregnet efter (27) ved følgende reaktioner:

$$\frac{1}{n_2 - n_1} \text{Na}_2\text{S}; n_1 \text{H}_2\text{O}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \frac{1}{n_2 - n_1} \text{Na}_2\text{S}; n_2 \text{H}_2\text{O}$$

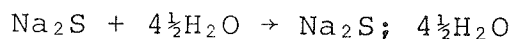
VARMEPUMPE.LAGERETS ENERGITÆTHED

Natriumsulfid optager vanddamp som krystalvand i tre trin [2],[7]:



hvor kun det første trin er anvendeligt på grund af for lille temperaturforøgelse i trin II og III.

Såfremt reaktionen foregår ved standardtemperaturen 25°C fås [2] og [4] for reaktion I



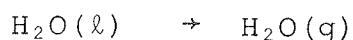
$$\Delta H_f^0 : -89.2 + 4\frac{1}{2} -57.8 = -416.9 \quad + \quad \Delta H^0$$

$$\text{M} : 78.04 \quad 4\frac{1}{2} \times 18.01 \quad 159.11$$

$$\Delta H^0 = 67.60 \text{ kcal/mol } \text{Na}_2\text{S}$$

$$\text{eller } \Delta H^0 = 15.02 \text{ kcal/mol } \text{H}_2\text{O}$$

Samtidig foregår reaktionen IV



$$\Delta H_f^0 : -68.32 = -57.80 + \Delta H^0$$

$$\Delta H_{\text{IV}}^0 = -10.52 \text{ kcal/mol } \text{H}_2\text{O}$$

Hvis reaktionerne foregår ved en anden temperatur end 25°, fås

$$(28) \quad \Delta H^t = \Delta H^0 + [\sum C_p (\text{produkter}) - \sum C_p (\text{reaktanter})](t-25)$$

hvor følgende værdier for C_p kan anvendes

$$C_p (\text{Na}_2\text{S}) = 18.96 \text{ cal/mol} \cdot ^\circ\text{C} \quad [8]$$

$$C_p (\text{Na}_2\text{S}; 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}) = 107.4 \text{ cal/mol} \cdot ^\circ\text{C} \quad [8]$$

$$C_p (\text{H}_2\text{O}(\text{g})) = 7.95 \text{ cal/mol} \cdot ^\circ\text{C} \quad [2]$$

$$C_p (\text{H}_2\text{O}(\text{l})) = 18.0 \text{ cal/mol} \cdot ^\circ\text{C} \quad [2]$$

ΔH er dog forholdsvis temperatur-uafhængig.

$$\frac{1}{\Delta H} \frac{d\Delta H}{dT} = 0.11 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1} \quad (\text{beregnet})$$

hvilket også er grundlaget for en simpel integration af Clausius-Clapeyrons ligning.

$$\Delta H^0 = 67.6 \text{ kcal/mol Na}_2\text{S} = 866 \text{ kcal/kg Na}_2\text{S} \quad [4]$$

$$C_p (\text{Na}_2\text{S}) = 18.96 \text{ cal/mol} \cdot ^\circ\text{C} = 243 \text{ cal/kg Na}_2\text{S} \cdot ^\circ\text{C} \quad [8]$$

$$C_p (\text{Na}_2\text{S}; 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}) = 107.4 \text{ cal/mol} \cdot ^\circ\text{C} = 1376 \text{ cal/kg Na}_2\text{S} \cdot ^\circ\text{C} \quad [8]$$

$$C_p (\text{H}_2\text{O}) = 18 \text{ cal/mol} \cdot ^\circ\text{C} = 1038 \text{ cal/kg Na}_2\text{S} \cdot ^\circ\text{C}$$

Hvis det antages, at natriumsulfiden afkøles til 10°C i lagringsperioden, og reaktionerne sker ideelt, reversibelt, kan man ud fra (27) og (28) og værdierne for $C_p(\text{Na}_2\text{S})$ og $C_p(\text{Na}_2\text{S}; 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O})$ beregne den maximale lagringstæthed pr. kg tørt Na_2S for forskellige temperaturer på varmepumpens kolde side ved at beregne ΔH^t for den beregnede reaktionstemperatur og herfra trække varmetabene ved afkøling og opvarmning mellem lager og reaktionstemperatur.

t_0 $^\circ\text{C}$	Δt $^\circ\text{C}$	t_{varm} $^\circ\text{C}$	ΔH^t kcal/kg	termiske tab kcal/kg	ΔH lagret kcal/kg
0	56.20	56.20	863.3	74.8	788.5
5	56.28	61.28	862.8	83.02	779.8
10	56.32	66.32	862.3	91.2	771.1
15	56.34	71.34	861.8	99.3	762.5
20	56.33	76.33	861.3	107.4	754.0

Tabel 2. Beregnede maximale lagringsværdier i kcal/kg Na_2S for forskellige temperaturer af den kolde side t_0 : De beregnede værdier er de teoretiske, idet der kun tages hensyn til natriumsulfidens opvarmning og afkøling, men ikke til varmetab gennem beholdervægge eller til opvarmning og afkøling af beholder m.v. Ved et reelt op- eller afladningsforløb vil der også være temperaturfluktuationer, som vil give ophav til termiske tab.

FORSØGSMODELLENS KONSTRUKTION

Selve varmepumpen består først og fremmest af de to beholdere, der udgør hhv. den kolde og den varme side.

Den "kolde" beholder er en kombineret lagertank for vand og fordamper/kondensator for vanddamp, og den "varme" beholder er opbevaringsbeholder for natriumsulfid. I den "varme" beholder finder absorptionen/desorptionen sted. Foruden de to beholdere er varmepumpen forsynet med hjælpeapparaturl som vacuumpumpe og cirkulationspumper samt termostadbade som varmekilde og til simulering af det kolde varmereservoir.

Prøveopstillingen er vist skematisk på fig. 5.

Selve lagerbeholderen er som vist på fig. 6 udført med et svøb i 3 mm stålplade, låg og bund i 17 mm stålplade og samling mellem beholder og låg med flanger tætnet med en 0-ring. Indvendig er beholderen forsynet med 5 spiraler i stålør til udveksling af varme.

De 5 spiraler er parallelt forbundne og består hver af et 12 m 12/10 mm stålør. Der er valgt alm. stål som konstruktionsmateriale, da forsøg har godtgjort dettes modstandsdygtighed over for natriumsulfid.

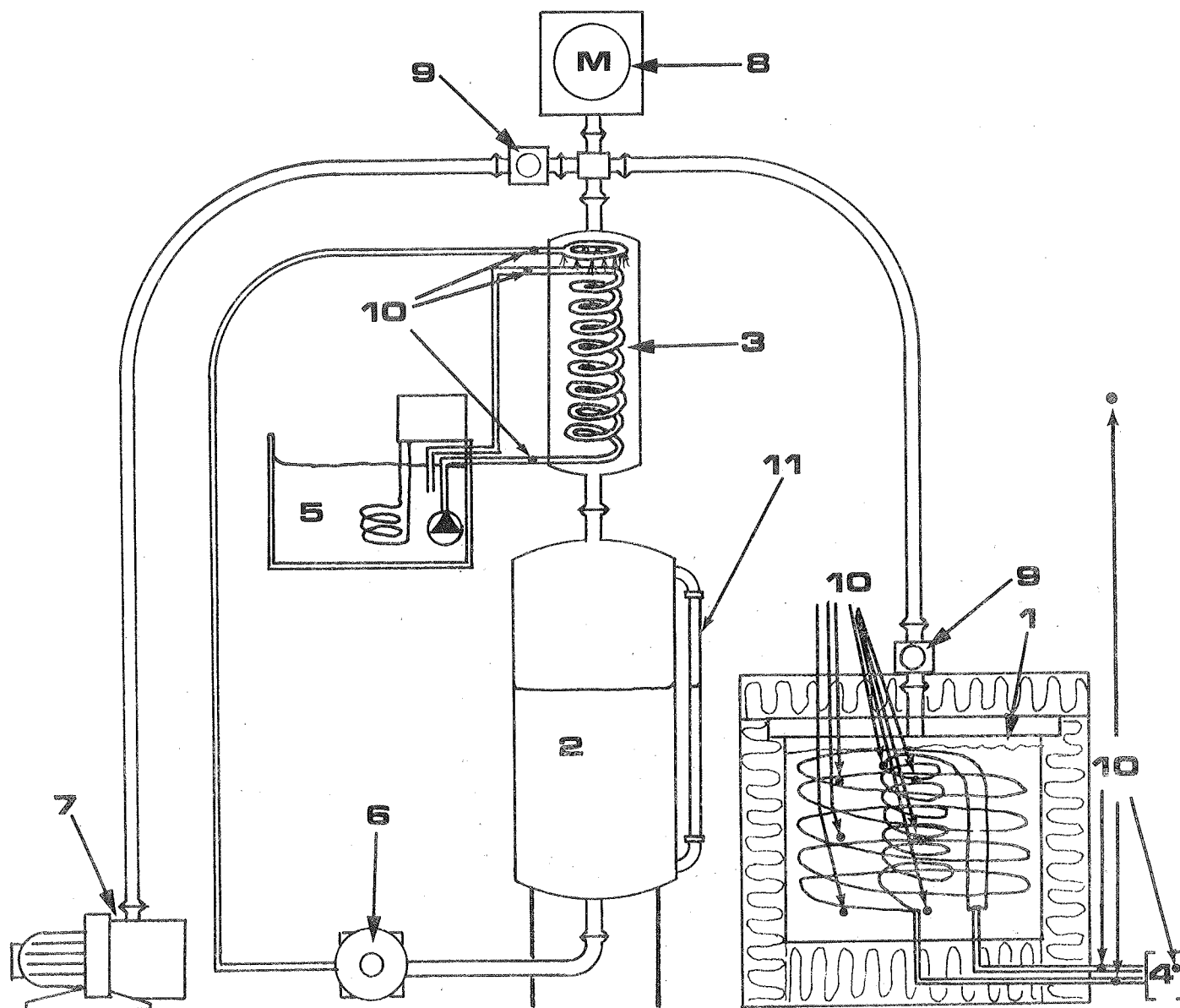
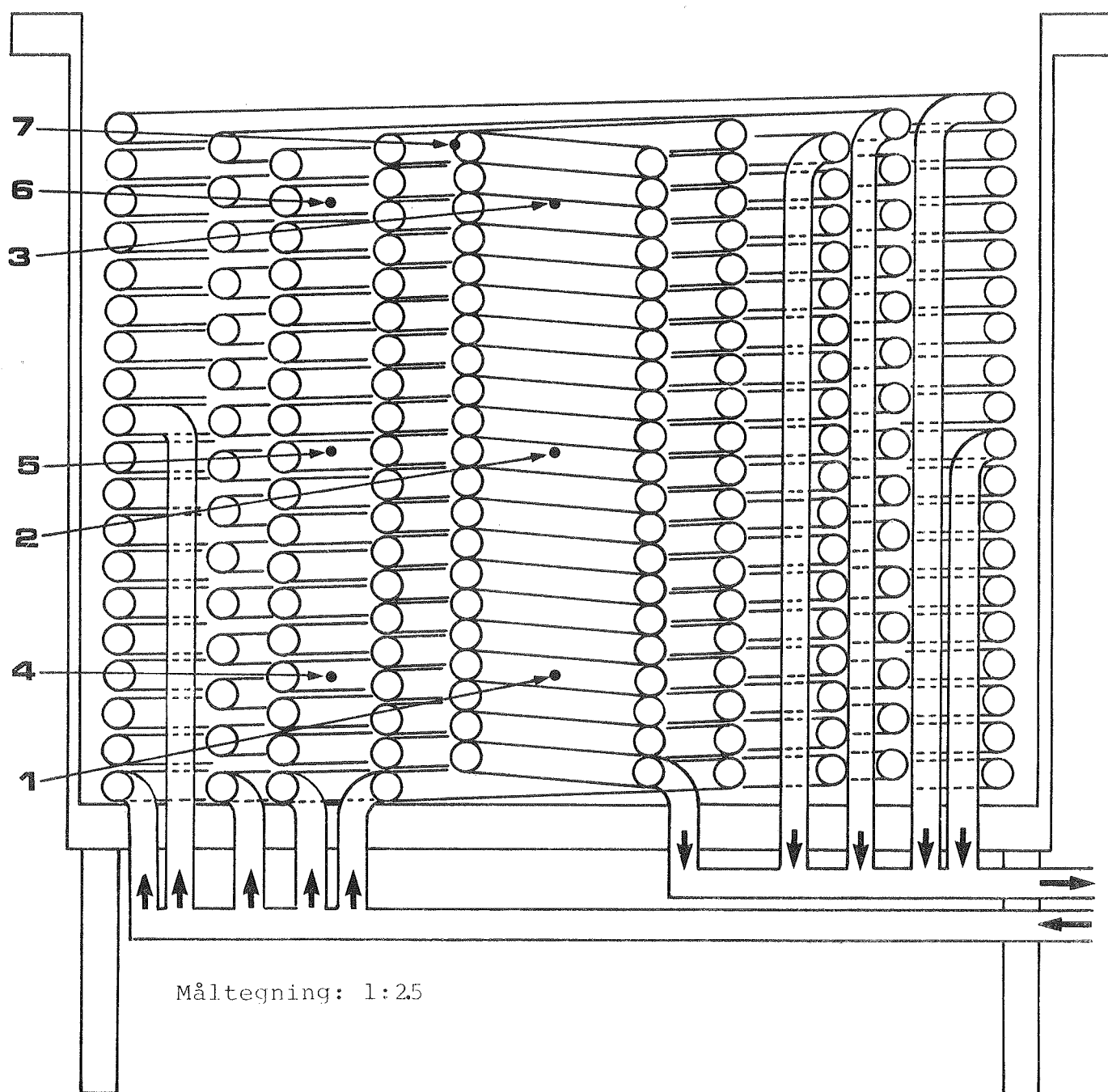
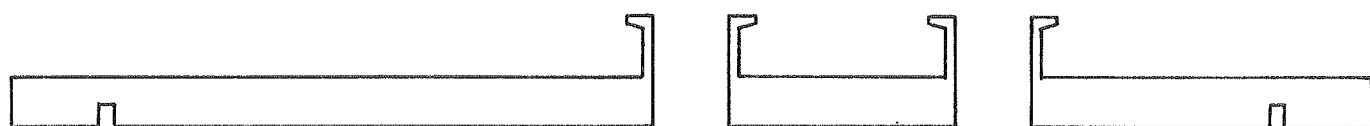


Fig. 5. Prøveopstilling af varmepumpen.

1. Isoleret beholder m. natriumsulfid og indtegnede varmevekslere.
2. Vandbeholder.
3. Fordamper/kondensator for vanddamp.
4. Olietermostatbad til opvarmning/afkøling af lagerbeholderen.
5. Vandtermostatbad til simulering af lavtemperatur/varmereservoir til fordamper/kondensator.
6. Cirkulationspumpe til fordamper/kondensator.
7. Vacuumpumpe til evakuering af varmepumpen.
8. Manometer.
9. Ventiler.
10. Termofølere.



Måltegnning: 1:25

Fig. 6. Lagerbeholder m.låg, varmevekslerspiraler, og opmærkning af 7 målepunkter 1-7.

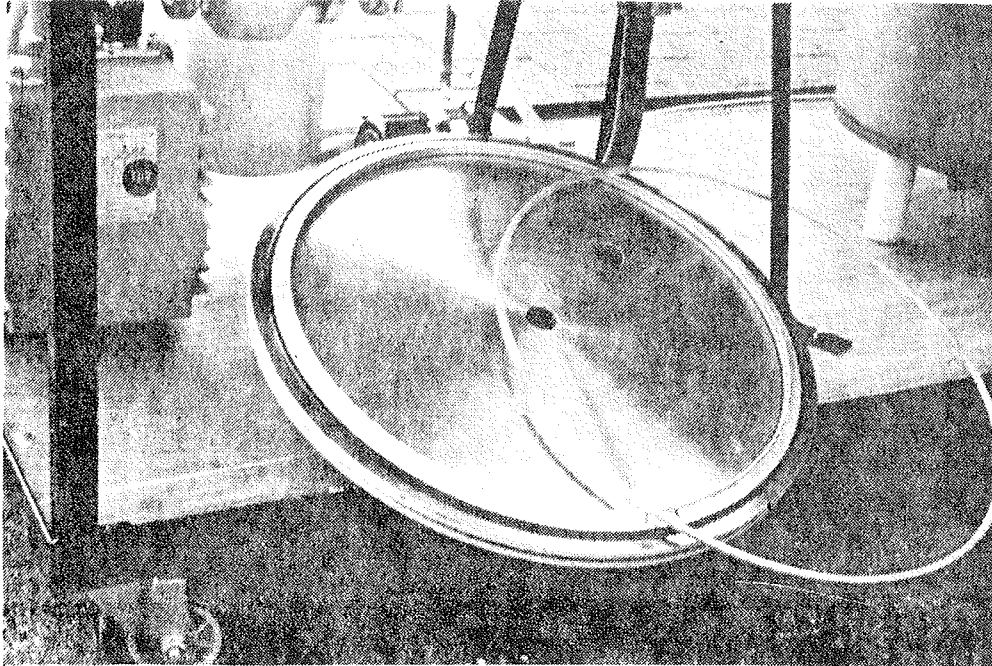


Fig. 7a. Låget inden montering. O-rings pakning og styreringe til O-ringen ses på billedet. Den ene styrering er ikke monteret.

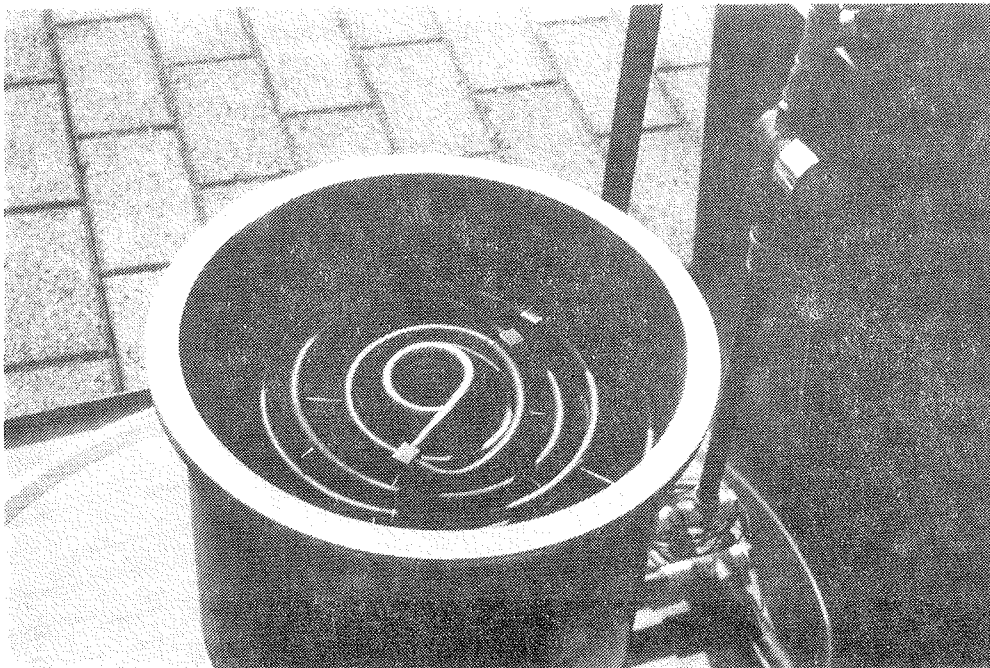


Fig. 7b. Beholderen inden fyldning og montering. Den indbyggede varmevekslerspiral ses, samt fornedet til højre til- og afgangen til varmeveksleren.

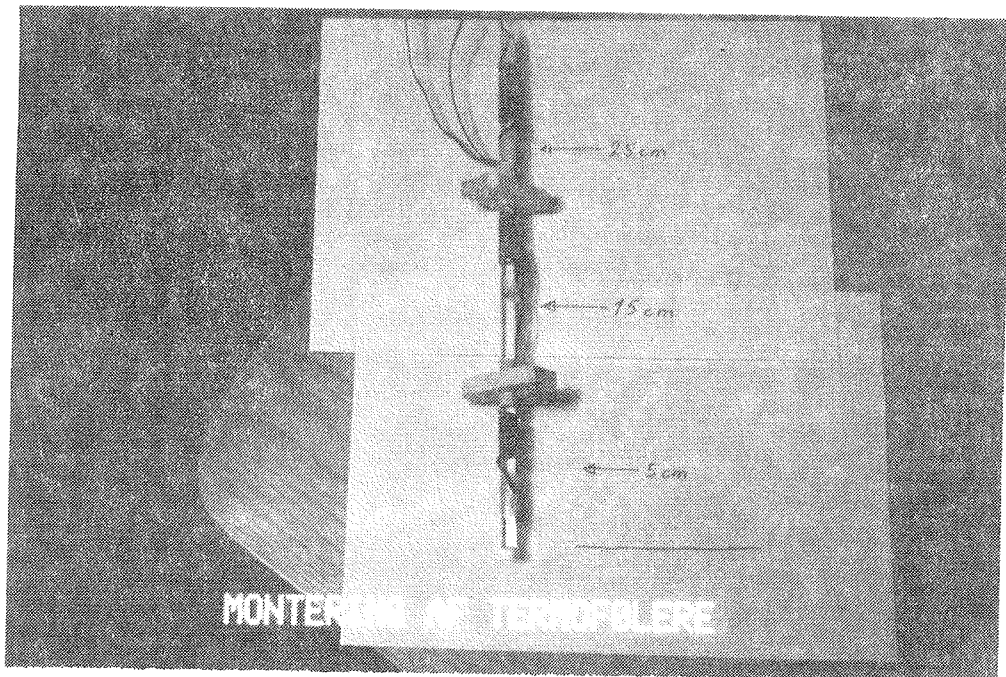


Fig. 8a. Temperaturmålepunkterne er fixerede på akrylstænger.

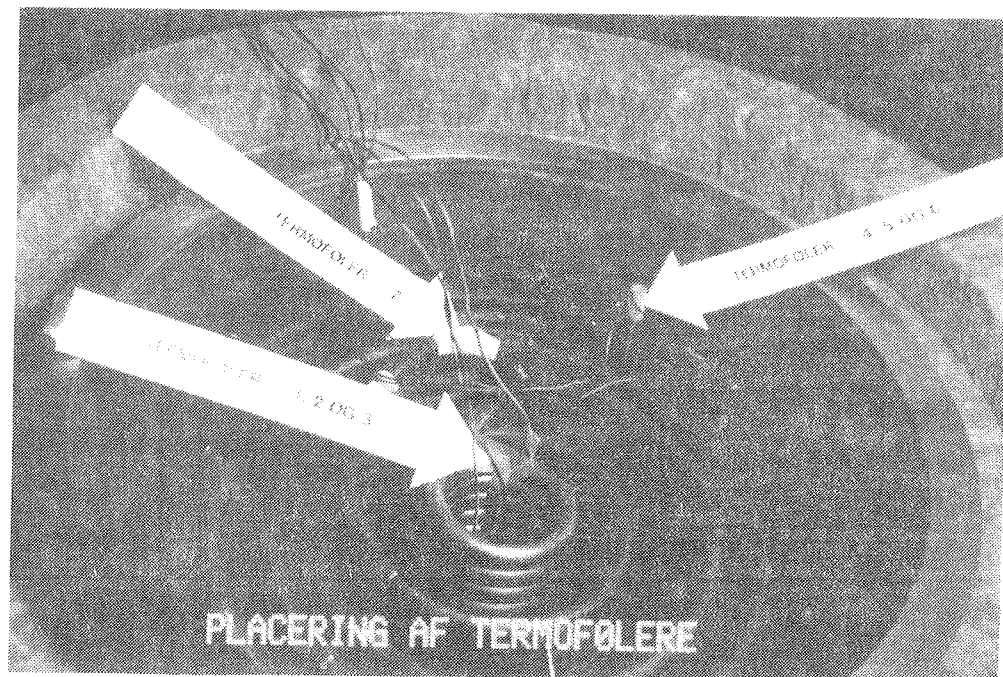


Fig. 8b. Målepunkternes og akrylstængernes placering i beholderen. Punkt 7 er i direkte kontakt med varmespiralen.

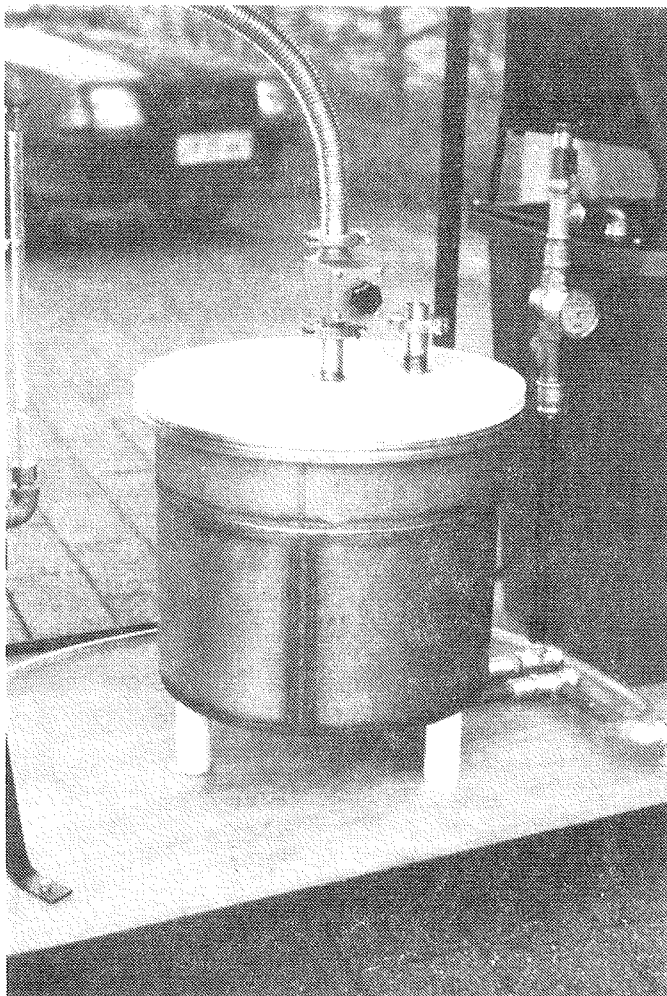


Fig. 9. Beholderen er fyldt og monteret, men endnu ikke isoleret. Midt på låget ses afspæringsventilen for vanddamp og tilledningsrøret for vanddamp. Den anden åbning er til termofølerledninger. Disse ligger endnu sammenrullede nede i beholderen.

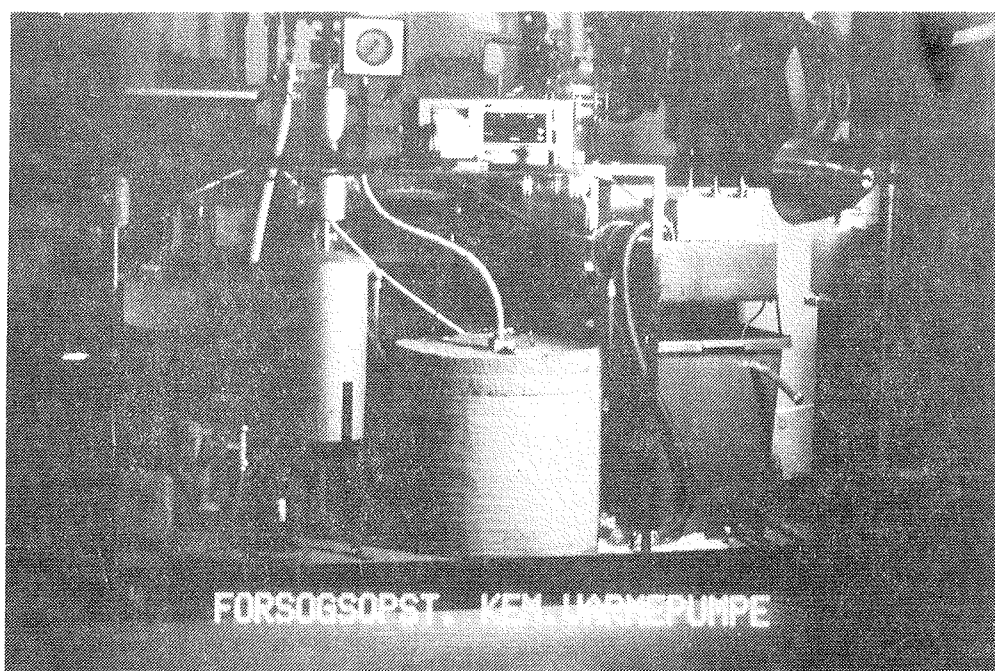


Fig. 10. Den færdige opstilling. De enkelte komponenter er placeret identisk med placeringen vist på fig. 5.

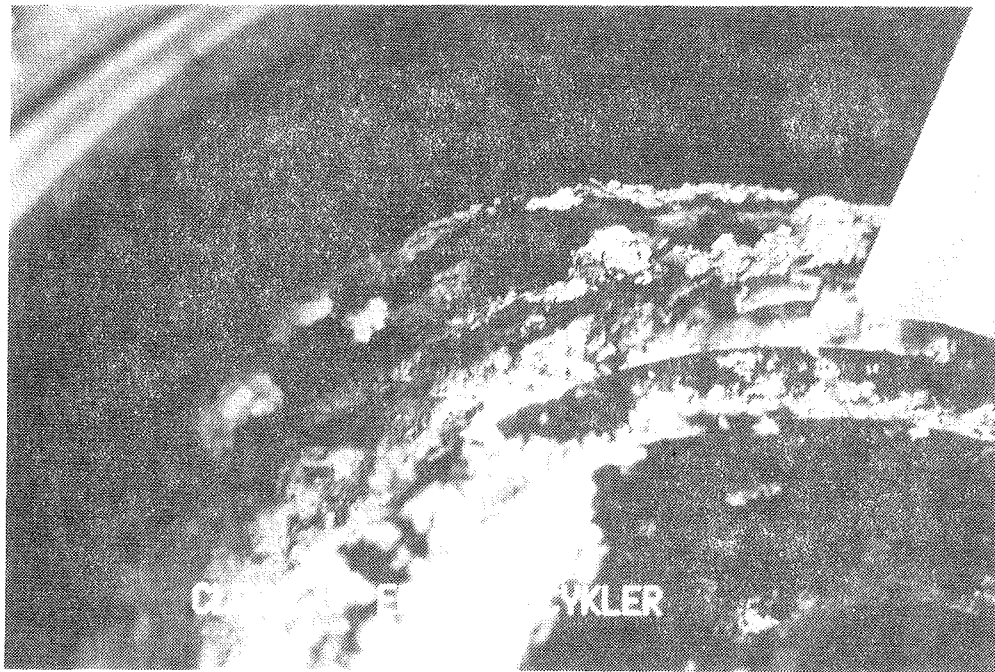


Fig. 11a. Natriumsulfiden efter 2 cykler. Den her viste er på formen Na_2S , altså helt tørret, og den ses aflejret som porøse skorper på varmespiralen.

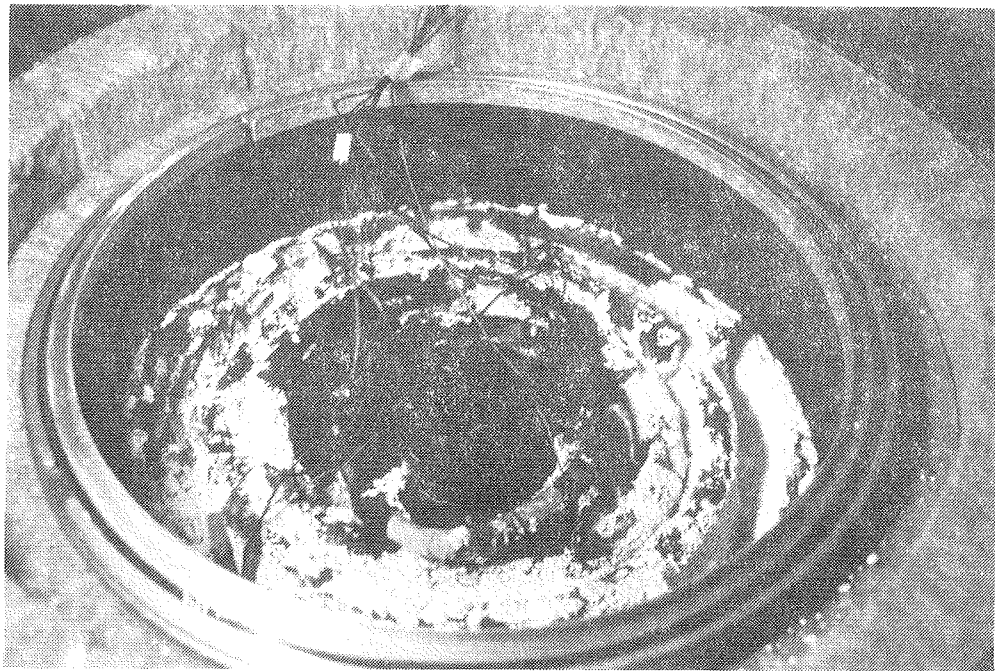


Fig. 11b. Hele beholderen, også efter 2 cykler. Der er sket en sammensynkning af materialet, som oprindeligt dækkede varmespiralerne.

Låget er forsynet med to afgange, den ene kan afspærres med en ventil for dampforbindelsen med fordamper/kondensator og den anden for gennemføring af termotråde til 7 temperaturmålepunkter i beholderen.

Målepunkternes placering er ligeledes vist på fig. 6.

Fig. 7, 8, 9 og 10 er fotografier af låg, beholder m. varme-spiral, målepunkternes placering og den færdige opstilling.

Til- og fraførsel af varme til beholderen sker ved cirkulation af varmevekslerolie gennem spiralerne til et termostatbad. Olien i termostatbadet holdes på en forud valgt temperatur ved kombineret afkøling/opvarmning.

Oliens ind- og udløbstemperatur måles med to termofølere i i rørforbindelserne.

Fordamper/kondensator-delen er vist på fig. 5.

Den består af to cylindriske beholdere udført i 2 mm rustfrit stål monteret lodret over hinanden. Den nederste beholder, der er lagerbeholder for vand, er forsynet med et inddelt vandstandsglas til volumenmåling og til måling af mængden af det overførte vand.

Den øverste beholder er kondensator/fordamper-delen. Den er indvendig forsynet med dels en varme/kølespiral, og dels et ringformet rør med dyser til at befugte og vedligeholde en væskefilm på varmespiralen.

Vandet i fordamper/kondensatoren holdes i stadig cirkulation af en cirkulationspumpe, og hertil er valgt en magnetkoblet tandhjulspumpe p.g.a. den lave forhåndenværende NPSH og af hensyn til pumpens vacuumtæthed.

Fordamperens varmespiral er termisk koblet til det kolde varmereservoir, der her udgøres af et termostatbad med kombineret afkøling/opvarmning. Temperaturen af varmemediet måles ved til- og afgang fra varmespiralen med termofølere i slangeforbindelser, og ligeledes måles temperaturen på vandet i fordamperen.

Da absorptions/desorptionsprocessen for at forløbe med en rimelig hastighed skal foregå under vacuum, eller rettere, evakueret for alle for processen inaktive gasser, er varmpumpen tilsluttet en vacuumpumpe med et opnåeligt tryk på mindre end 10^{-4} torr. Alle samlinger er enten svejsede og trykprøvede eller udført med LEYBOLD-HERAEUS vacuumflangekoblinger for at sikre bedst mulig vacuumtæthed i systemet. Endvidere er monteret et manometer til overvågning af trykket.

ABSORPTIONSPROCESSEN

Selve absorptionsprocessen er begrænset af to kritiske faktorer. Den ene er varmetransporten til og fra natriumsulfiden, og den anden er transporten af krystalvandet mellem det indre af natriumsulfidkrystallerne og kondensatoren/fordamperen.

Transporten af vanddamp i porevolumet mellem de enkelte natriumsulfidkrystaller er en af de begrænsende faktorer for reaktionshastigheden, hvilket især vil være tilfældet, såfremt der optræder ureaktive gasser i vanddampen. For en "direct contact condenser" rapporteres [9] virkningsgrader på 0.55, 0.32 og 0.16 ved kontaminering med hhv. 1, 2 og 3% ureaktiv gas, idet virkningsgraden nedsættes ved, at de ureaktive gasser ophobes på overfladen af kølelegemet, og således danner en barriere, som vanddampen skal gennemtrænge, før den kan kondenseres på kølefladen.

Det må antages, at et lignende fænomen finder sted, når vanddamp opsuges i natriumsulfidkrystaller. Vanddampen vil rive ureaktiv gas med sig ind i krystallernes porevolumen, og da denne ikke absorberes i natriumsulfiden, vil den ophobes og danne en forhindring for yderligere indtrængen af vanddamp. Det er derfor helt essentielt, at reaktionsbeholderne er fuldstændig evakuerede for alle inaktive gasser.

Strømningen af vanddamp mellem kondensatoren og natriumsulfidkrystallernes overflade antager to former, en viskos strømning og en molekylær strømning. Den viskose strømning foregår i forbindelsesrør og i de større kanaler i krystalmassens porevolumen og er afhængig af viskositet og trykdifferens, medens den molekylære strømning, som foregår i krystalmassens helt små porer, beskrives ud fra lovene om molekylær diffusion. Grænsen mellem de to strømningstyper er ikke skarp, men regnes normalt at ligge ved en kanaldiameter, der er af samme størrelsesorden, som vanddampmolekylernes middel fri vejlængde, som ud fra formelen:

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} \pi \sigma^2 n}$$

hvor λ = middelfri vejlængde
 σ = molekylernes diameter
 n = antal molekyler pr. volumenenhed

kan beregnes til 10^{-2} cm ved 25°C og et tryk på 20 Torr [1].

For at sikre at vanddampen kan strømme frit mellem lagerbeholder og fordamper/kondensator må forbindelsesrør være korte og med stor diameter, og natriumsulfidmassen må være gennemtrængt af revner og kanaler for at sikre vanddampens tilgængelighed til de enkelte krystalkorn. Strømningsmodstanden vil forårsage et trykfald mellem fordamperen/kondensatoren og overfladen af natriumsulfidkrystallerne.

Denne trykdifferens svarer til, at natriumsulfiden ved opladning skal have en overtemperatur, og ved afladning en undertemperatur, i forhold til ligevægtstemperaturen, for at opretholde trykdifferensen, og dermed strømmingen af vanddamp. Stor strømningsmodstand vil forårsage stort trykfald eller langsom strømning, og begge dele vil nedsætte lagerets effektivitet.

Varmetransporten fra natriumsulfiden til det varmetransporterende medium kan også være en begrænsende faktor på, hvor hurtigt processen forløber, da absorptions-/desorptionsprocessen ikke kan forløbe hurtigere end den medgående varme kan fra- eller tilføres. Da natriumsulfid er en dårlig varmeleder sammenholdt med, at de enkelte natriumsulfidkorn har meget små berøringsflader med hinanden, vil varmetransport ved termisk ledning kræve en stor temperaturgradient og dermed store temperaturforskelle over større afstande.

Varmetransporten i natriumsulfiden foregår forskelligt, eftersom systemet skal oplades eller aflades.

Afladning. Ved afladningens begyndelse er natriumsulfiden udtørret til Na_2S . Et lag tørt natriumsulfid ligger i kontakt med varmeveksleren, og der tilledes vanddamp fra fordamperen.

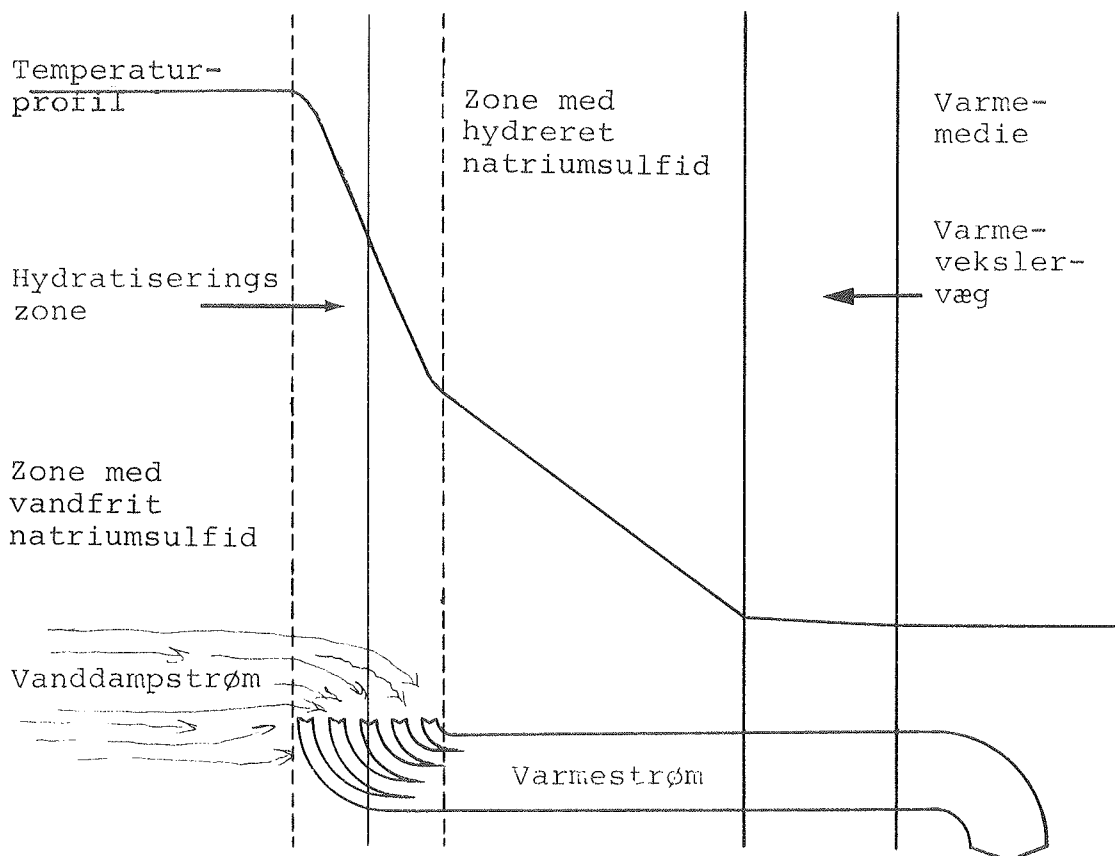


Fig. 12 . Tværsnit gennem natriumsulfid og varmeveksler ved afladning. Der er vist temperaturprofil og strømning af varme og vanddamp.

Dampen vil trænge gennem kanaler i natriumsulfiden og optages jævnt gennem hele laget af natriumsulfid, og dette vil blive opvarmet til ligevægtstemperaturen af den udviklede varme. I det øjeblik, der føres varme fra systemet via varmeveksleren, vil det lag, der ligger nærmest varmeveksleren synke i temperatur, hvorved også dets ligevægtsdamptryk falder. Dette lag vil tilføres varme fra de ydre

liggende varmere lag ved varmeledning, og samtidig vil der strømme vanddamp til på grund af det lavere ligevægtsdamptryk, enten fra fordamperen eller fra ydre lag med større ligevægtsdamptryk. Begge dele vil medvirke til opvarmning af det inderste lag og vil fortsætte, indtil det inderste lag er mættet med vand og fuldstændig omdannet til $\text{Na}_2\text{S};4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, og derefter vil varmetransporten gennem dette lag udelukkende foregå ved termisk ledning, og det varmeudviklende lag vil langsomt rykke væk fra varmevekslerens overflade.

Gennem afladningsforløbet vil der være et ydre lag bestående af Na_2S med en ensartet temperaturprofil, idet varmeledning og udveksling af vanddamp vil medvirke hertil. Dernæst kommer et tyndt lag, hvor varmeudviklingen foregår ved, at Na_2S optager vand og omdannes til $\text{Na}_2\text{S};4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Dette tynde lag har en lavere temperatur end det yderste lag, idet det afgiver den dannede varme til det inderste lag, som består af ren $\text{Na}_2\text{S};4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. I det inderste lag dannes ingen varme; der foregår kun en varmeledning fra det tynde grænselag ind til varmevekslerens overflade. Denne situation er vist i fig. 12.

Opladningen. Ved starten på opladningen vil natriumsulfiden findes på formen $\text{Na}_2\text{S};4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Det inderste lag nærmest varmespiralen vil blive opvarmet af denne til over sin ligevægts temperatur, hvorved det vil opgive sit krystalvand, som vil strømme gennem de ydre lag af natriumsulfiden. Her vil det bidrage til de ydre lags opvarmning ved at blive absorberet i det omliggende natriumsulfid på formen $\text{Na}_2\text{S};4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ved, at denne optager vanddampen som krystalvand svarende til natriumsulfids højere hydratiseringstrin $\text{Na}_2\text{S};5\text{H}_2\text{O}$ og $\text{Na}_2\text{S};9\text{H}_2\text{O}$. Først når der er opnået temperaturligevægt svarende til de højere hydratiseringstrin, vil vanddampen strømme til kondensatoren og fortættes.

Når det inderste lag natriumsulfid har afgivet sit krystalvand og er indtørret til Na_2S , vil indtørringszonen bevæge sig bort fra varmevekslerens overflade, og gennem opladnings-

forløbet vil situationen generelt være som vist på fig. 13 med inderst et lag Na_2S , hvor temperaturen overalt er højere end ligevægtstemperaturen for første hydratiseringstrin, og hvorigennem der vil gå en varmemstrøm udelukkende ved termisk ledning. Dernæst kommer en zone, hvor indtørringen fra $\text{Na}_2\text{S}; 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ til Na_2S foregår, og dernæst to zoner, hvor der foregår en indtørring fra $\text{Na}_2\text{S}; 9\text{H}_2\text{O}$ til $\text{Na}_2\text{S}; 5\text{H}_2\text{O}$ og videre til $\text{Na}_2\text{S}; 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Igennem de tre indtørringszoner vil der være en varmemstrøm, der gradvist aftager, idet varmen forbruges til udtørringen af natriumsulfiden. Uden for udtørringszonerne vil temperaturen være konstant svarende til ligevægtstemperaturen til det pågældende hydratiseringstrin.

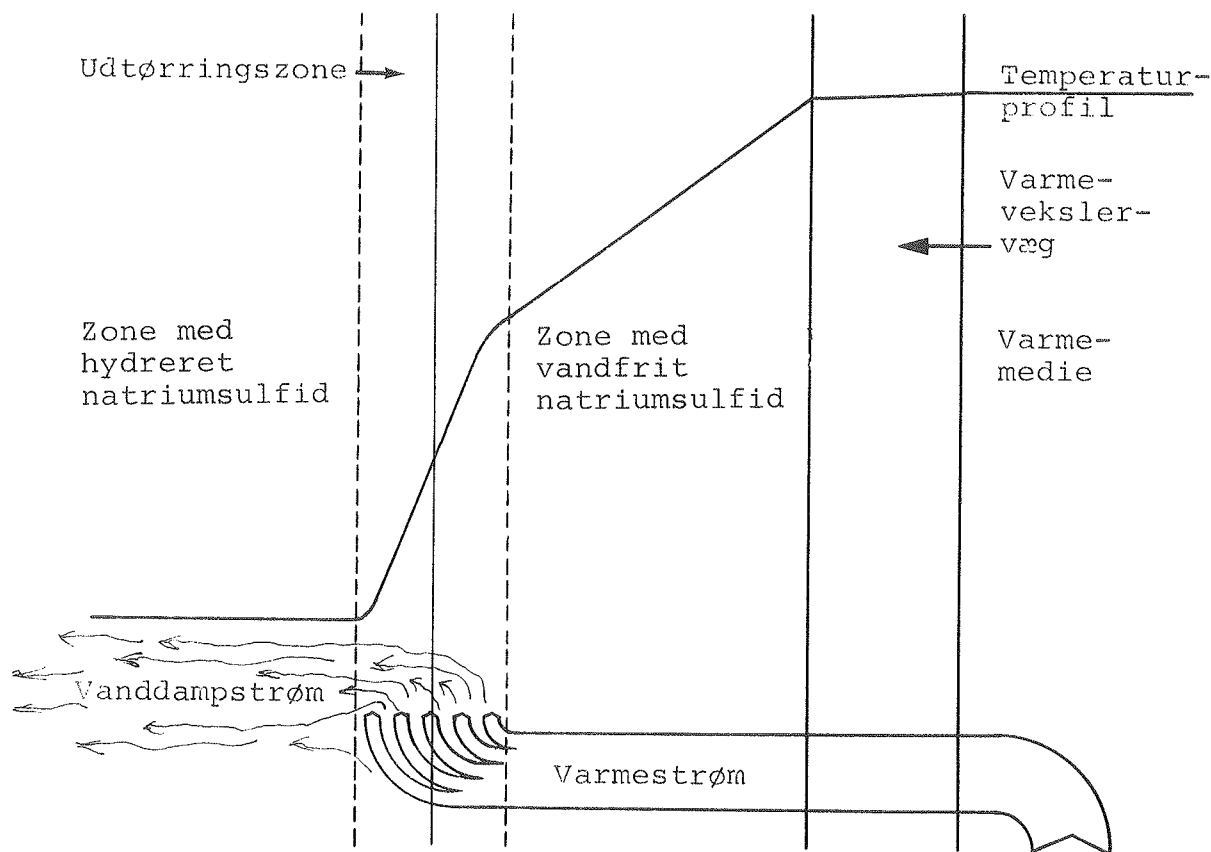


Fig. 13. Tværsnit gennem natriumsulfid og varmeveksler ved opladning. Der er vist temperaturprofil og strømning af varme og vanddamp.

Både ved opladning og afladning vil der være et indsvingningsforløb, hvor varmetransporten i høj grad skyldes afgivelse, transport og optagelse af vanddamp, men efter dette indsvingningsforløb vil al varmetransport udelukkende foregå ved varmeledning.

I de zoner, hvor der foregår udtørring eller vandoptagelse i natriumsulfiden, vil der være en ensartet temperatur, der er fastlagt af de termodynamiske ligevægtstemperaturer for det pågældende hydratiseringstrin, hvilket udelukker en varmetransport, da temperaturgradienten er 0, medmindre zonerne reduceres til en grænseflade. Dette er de termodynamiske ligevægtsbetingelser, men ved en endelig varme- og masse-transport vil grænsefladerne udarte til zoner med en endelig udstrækning, hvori der er såvel en temperaturgradient som en varmetransport. Dette skyldes, at hydratiseringsreaktionen ikke er momentan, men har en endelig reaktionshastighed, og jo hurtigere op- eller afladningen foregår, jo større udstrækning vil zonerne få, idet de eventuelt kan udstrække sig til at udfylde hele natriumsulfidmassen.

FORSØGSSERIER

Der er med det beskrevne natriumsulfidvarmelager gennemført en forsøgsserie bestående af 9 cykler med 20 målerækker som følger.

No	Måling af var- metab ved af- kølingsforløb	Opladning ved 80°C	Afladning u. varmeaftapning	Afladning m. varmeaftapning	
0					
1		+			
2	+				fig.21
3			+		fig.20
4		+			fig.15
5			+		fig.20
6		+			
7			+		fig.20
8		+			
9			+		fig.16,18,19,20
10		+			fig.14,18
11			+		fig.20
12		+			
13	+				fig.21
14				+	fig.17,18,20
15		+			
16				+	fig.20
17		+			
18				+	fig.20
19		+			
20				+	fig.20

Tabel 3. Oversigt over forsøgsserier.

Opladningen er foregået ved at varme natriumsulfiden i lageret op til $79-80^{\circ}\text{C}$ ved cirkulation af varm olie i varmespiralen. Kondensatoren holdes afkølet mellem 14 og 20°C ved gennemløb af kølevand, og vandet i kondensatoren cirkuleres for at skabe en stor våd overflade.

Fig. 15 viser forløbet af en opladning (forsøgsrække no.10 i foranstående tabel) efter natriumsulfiden er stabiliseret. Der er indtegnet kurver over lagerets og kondensatorens temperaturer, der ret konstant ligger på hhv. 79°C og 14°C . Den tredje kurve er mængden af transporteret vand, som ses at konvergere mod en grænseværdi, her på 7 liter, svarende til, at vandtransporten går langsommere og langsommere, eftersom overfladelaget af udtørret Na_2S på de enkelte natriumsulfidkrystaller bliver tykkere, og vanddampen skal diffundere længere og længere for at nå overfladen.

På fig. 15 er vist et af de første opladningsforløb (no.4 i tabellen). Vandoverførselskurvens "takkede" forløb skyldes tilstedeværelsen af inaktive gasser, sandsynligvis H_2S , som afgasser fra natriumsulfiden, som bevirker en langsommere reaktion svarende til kurveforløb med svag hældning. Ved punkterne A, B og C er systemet evakueret med forøgelse af reaktionshastigheden til følge.

Fig. 14 viser et opladningsforløb efter natriumsulfiden er fuldstændigt afgasset. Evakuering af systemet ved A, B, C og D viser ingen forskel i reaktionshastighed. Reaktionshastigheden ses at aftage jævnt gennem opladningen svarende til dannelsen af tykkere lag af indtørret Na_2S på overfladen af de enkelte krystalkorn.

Afladningen er foretaget ved at lade vandet i fordamperen cirkulere for at skabe store overflade til fordampningen og samtidig holde temperaturen her konstant på 15°C ved at cirkulere vand fra et termostatbad gennem fordamperens varmespiral. Der er foretaget afladninger dels uden varmeaftapning, hvor et

forløb er vist på fig. 16 (no.9 i tabellen), og dels med varmetaftapning, hvor et forløb er vist på fig. 17 (no.14 i tabellen).

Ved afladningen er temperaturforløbet for de enkelte målepunkter vist grafisk på fig. 19. Cirka 75% af temperaturstigningen foregår inden for de første 10 min., medens hele indsvingningsforløbet varer 90-120 min. De øverste målepunkter 1 og 4, har et forholdsvis langt indsvingningsforløb grundet sammensynkning i natriumsulfiden og dermed utilstrækkelig materialetæthed i lagerets top.

Målepunkterne 2 og 5, der er placeret i lagerets halve højde, har de hurtigste indsvingningsforløb, svarende til at materialekoncentrationen er maximal samtidig med, at de ligger højt nok til, at forsyningen af vanddamp ned gennem lageret er stor nok til at sikre en høj reaktionshastighed. Målepunkterne i bunden 3 og 6 har en langsommere temperaturstigning, da tilgangen af vanddamp er begrænset, fordi fordamperens kapacitet er begrænset og størstedelen af den dannede vanddamp absorberes i de øvre lag. At de nedre lag opvarmes, skyldes den temperaturudjævnende effekt ved strømning af vanddamp som tidligere beskrevet, og som her finder sted i makro-skala.

Ved afladning uden varmetaftapning foregår varmetafledningen udelukkende ved termisk varmetab gennem den ydre overflade.

Ved afladning med varmetafledning cirkuleres olie gennem lagerbeholderens varmespiral, hvor den optager varme, til et olietermostatbad, hvor varmen afgives. Olietermostatbadets temperatur er gennem afladningsforløbet reguleret, så dets temperatur holdes 10°C mindre, end den temperatur olien er opvarmet til, når den forlader lagerbeholderen.

Ved begge former for afladning ses temperaturen at stige fra ca. 22°C til 64°C i løbet af få timer svarende til den meget hurtige reaktion først i afladningsforløbet, hvor overfladen af natriumsulfidkrystallerne er reaktiv, hvorefter temperaturen synker til ca 50° gennem resten af afladningen indtil total afladning, hvorefter temperaturen synker svarende til afkøling af lageret.

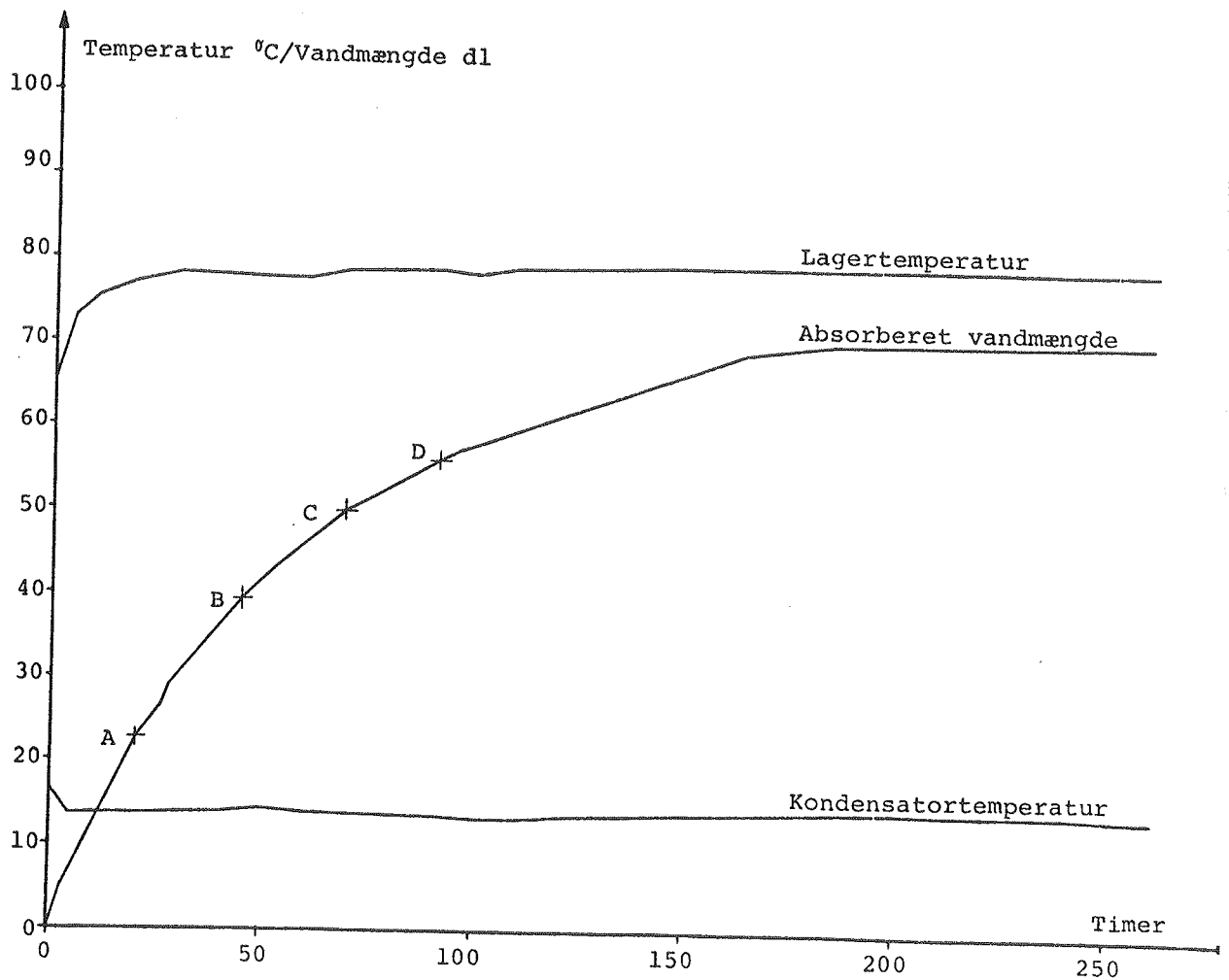


Fig.14. Opladningsforløb, ideelt forløbende.
Ved punkterne A, B, C og D er foretaget en evakuering af systemet, hvilket ingen synlig effekt har. Dette tyder på, at systemet er tæt og helt tømt for restgasser i modsætning til opladningsforløbet vist på fig. 15.

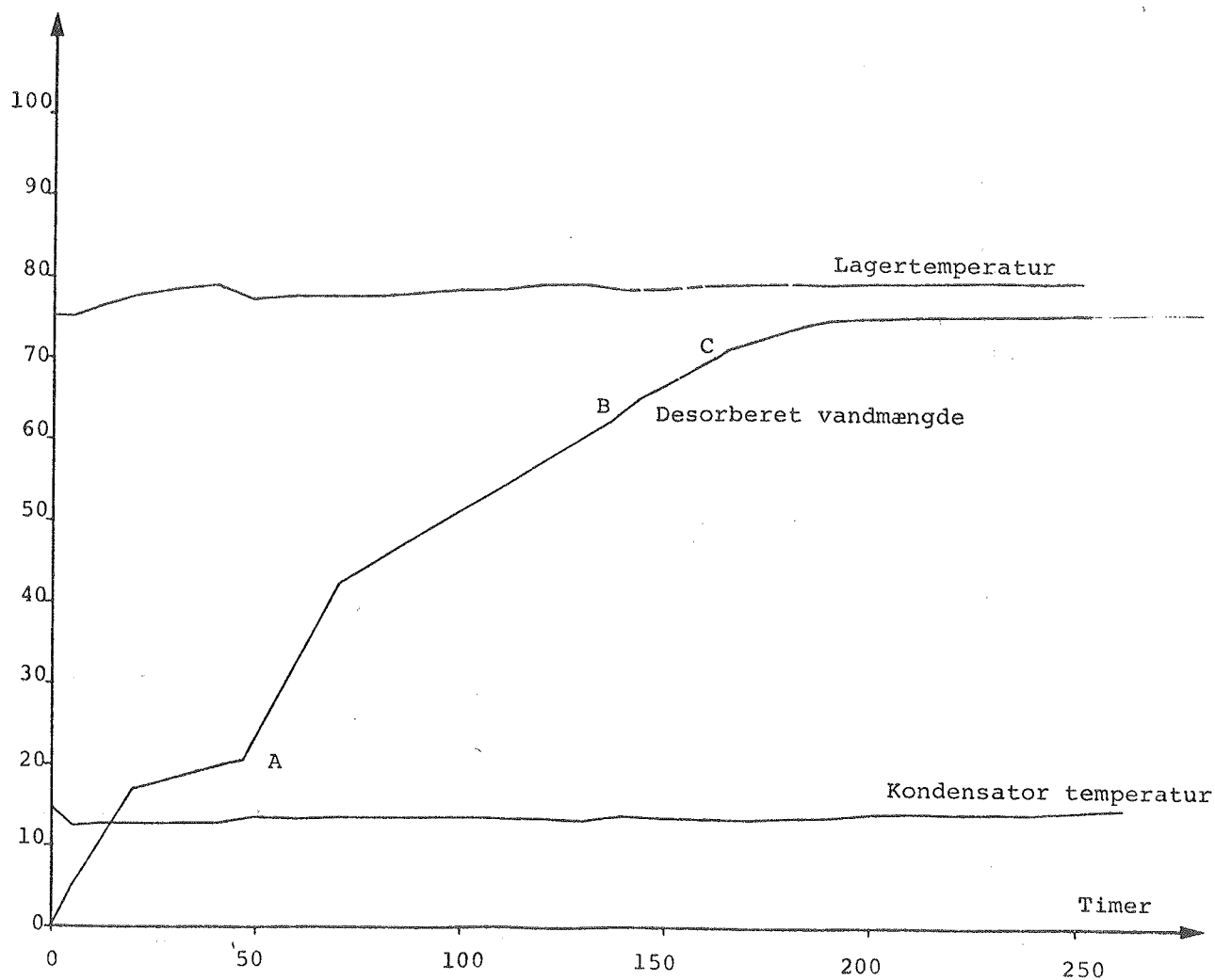


Fig.15. Opladningsforløb, tydeligt påvirket af restgasser i systemet. Ved punkterne A, B og C evakueres systemet, hvilket tydeligt øger omsætningshastigheden, hvilket ses på det stejlere forløb af kurven over den desorberede vandmængde.

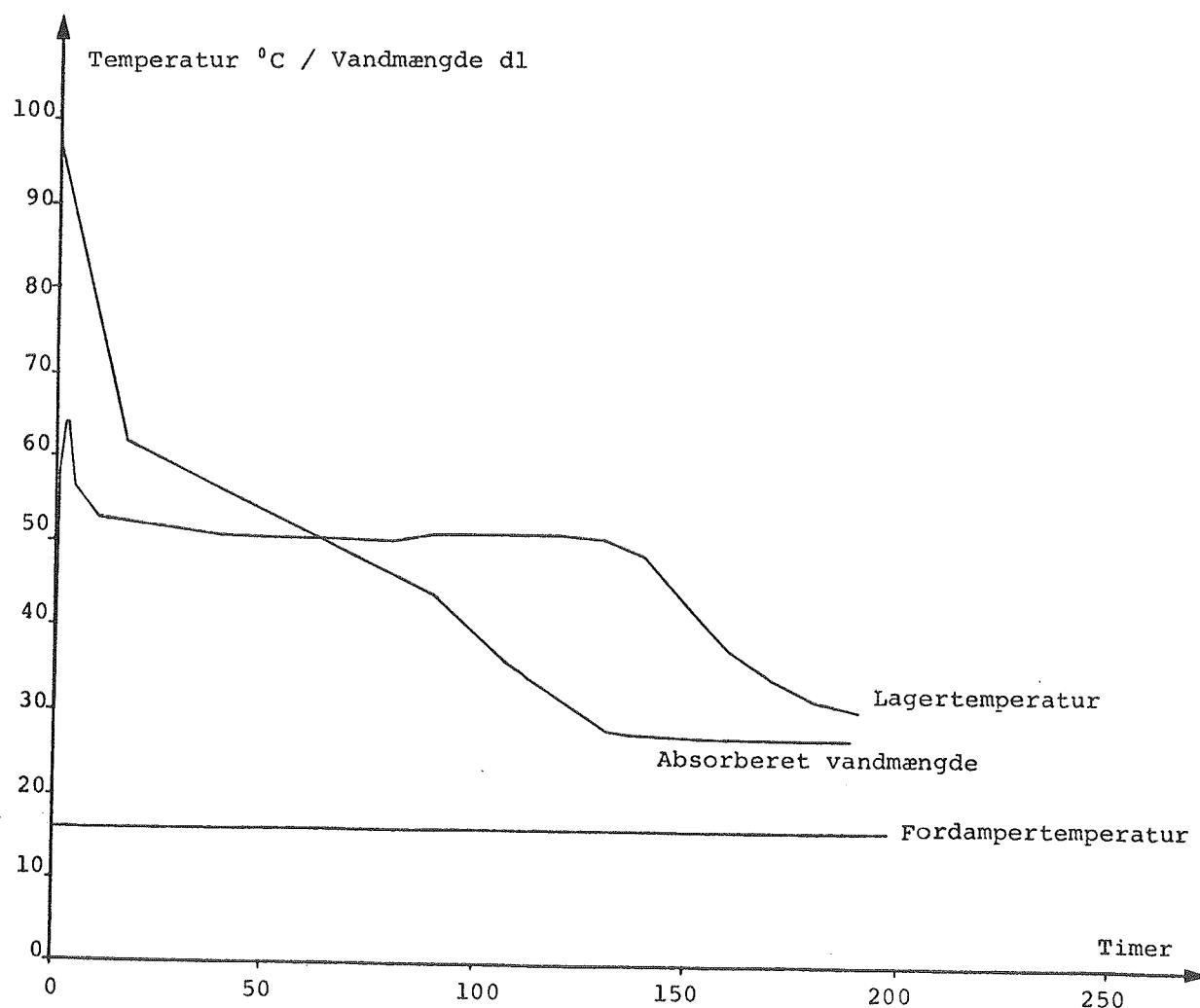


Fig.16. Temperaturforløb og massetransport under et afladningsforløb uden varmetaftapning. Vandtransporten og temperaturen i lagerbeholderen korresponderer, idet varmeudviklingen og vandtransporten ophører samtidig. Under det stationære afladningsforløb finder en jævn vandtransport sted. Lagerets afladningstid på ca.140 timer svarer til varmetaftapningen ved varmetab gennem isoleringen og er på ca. 10 W.

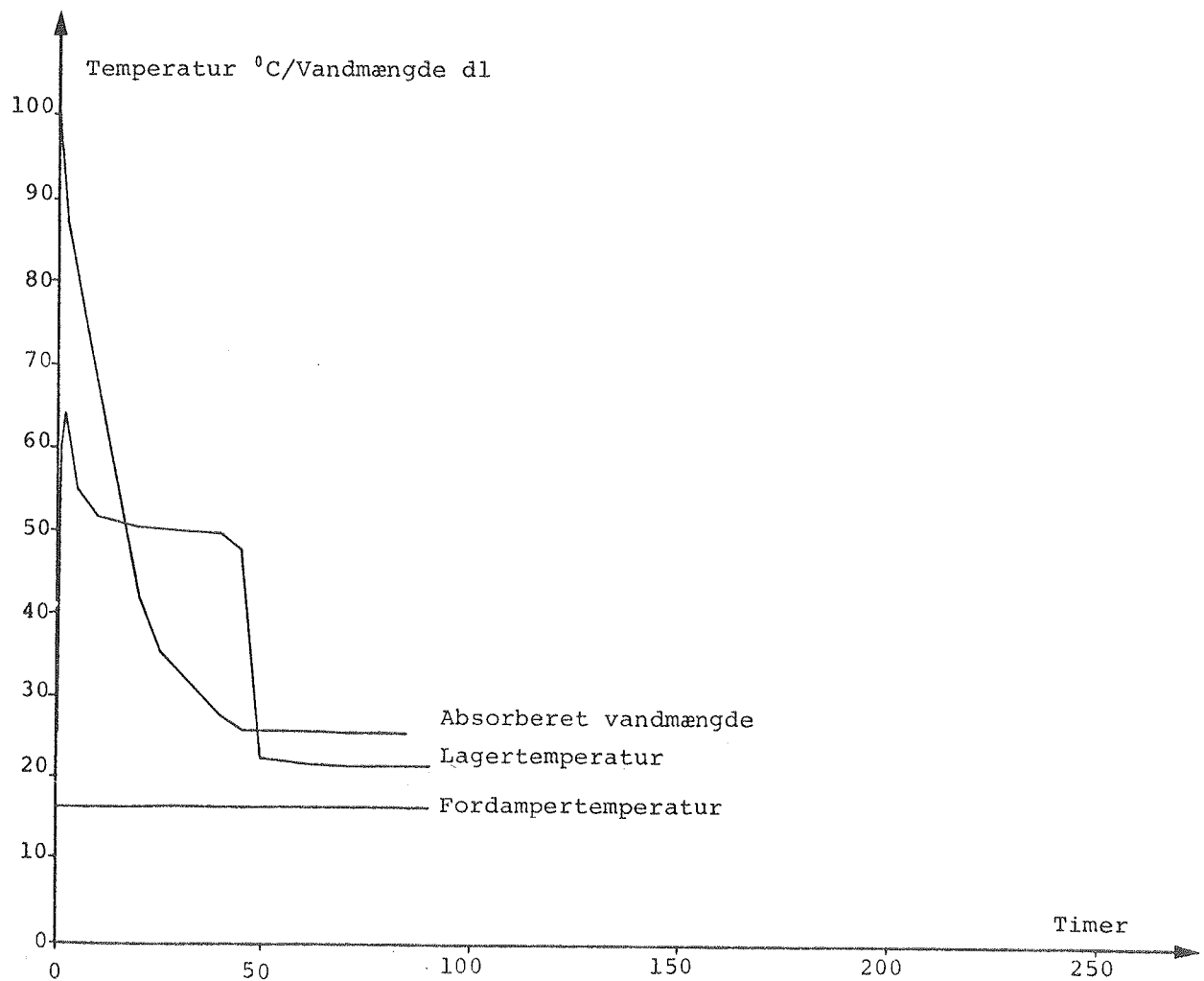


Fig.17. Temperaturforløb og massetransport under afladningsforløb med varmeanftapning. Varmetransporten og temperaturen i beholderen korre-sponderer, idet varmeudviklingen ophører samtidig med varmetransporten, begge efter 45 timers forløb svarende til, at der sker en varmeanftapning på ca. 25 W fra lageret.

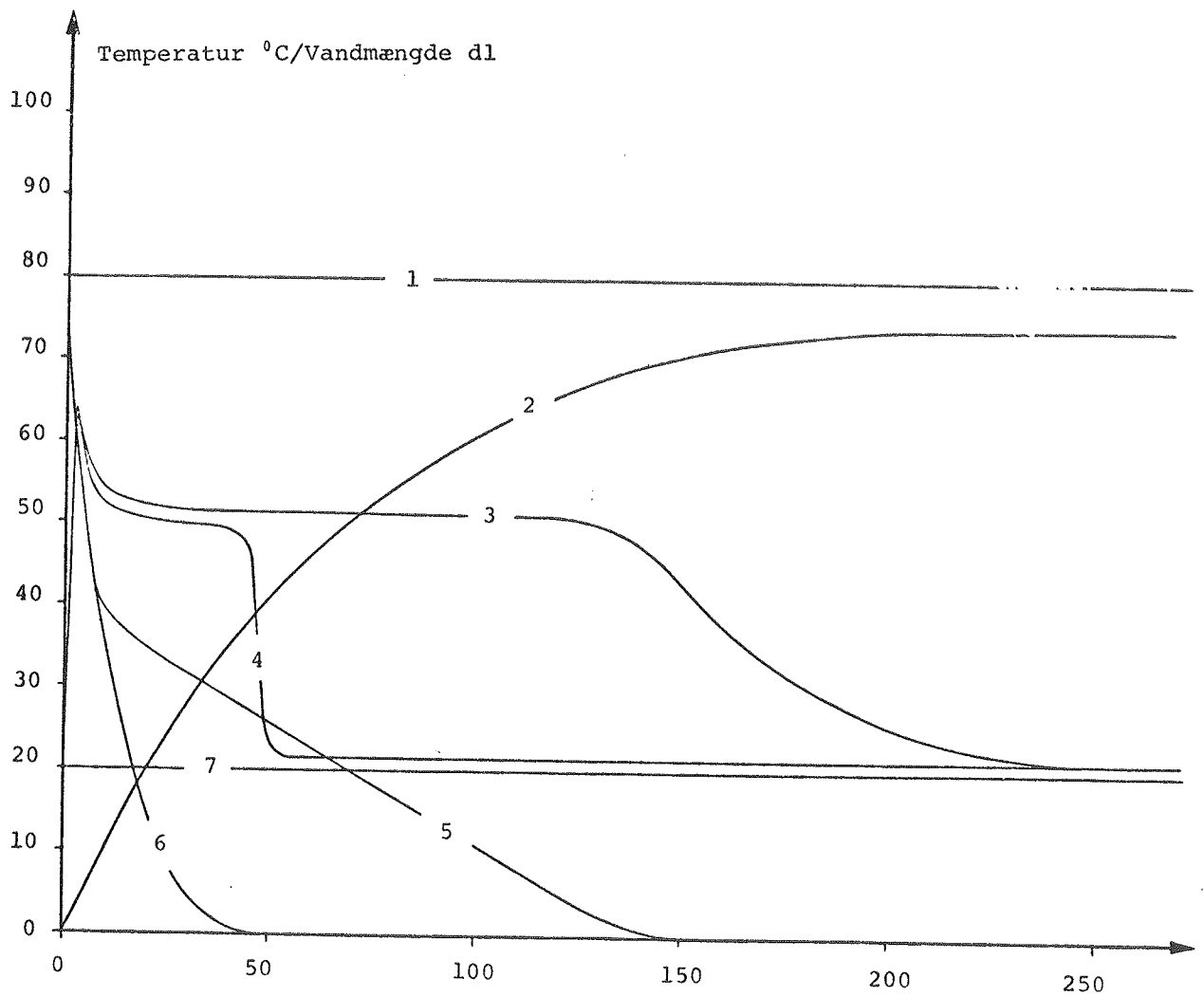


Fig.18. Kurverne fra fig. 15, 16 og 17 vist sammen i lettere idealiseret form til sammenligning af op- og afladningsforløb.

1. Lagertemperatur under opladning.
2. Desorberet vandmængde under opladning.
3. Lagertemperatur under afladning u. varmeaftapning.
4. Lagertemperatur under afladning m. varmeaftapning.
5. Absorberet vand under afladning u. varmeaftapning.
6. Absorberet vand under afladning m. varmeaftapning.
7. Kondensator- og fordamper temperatur.

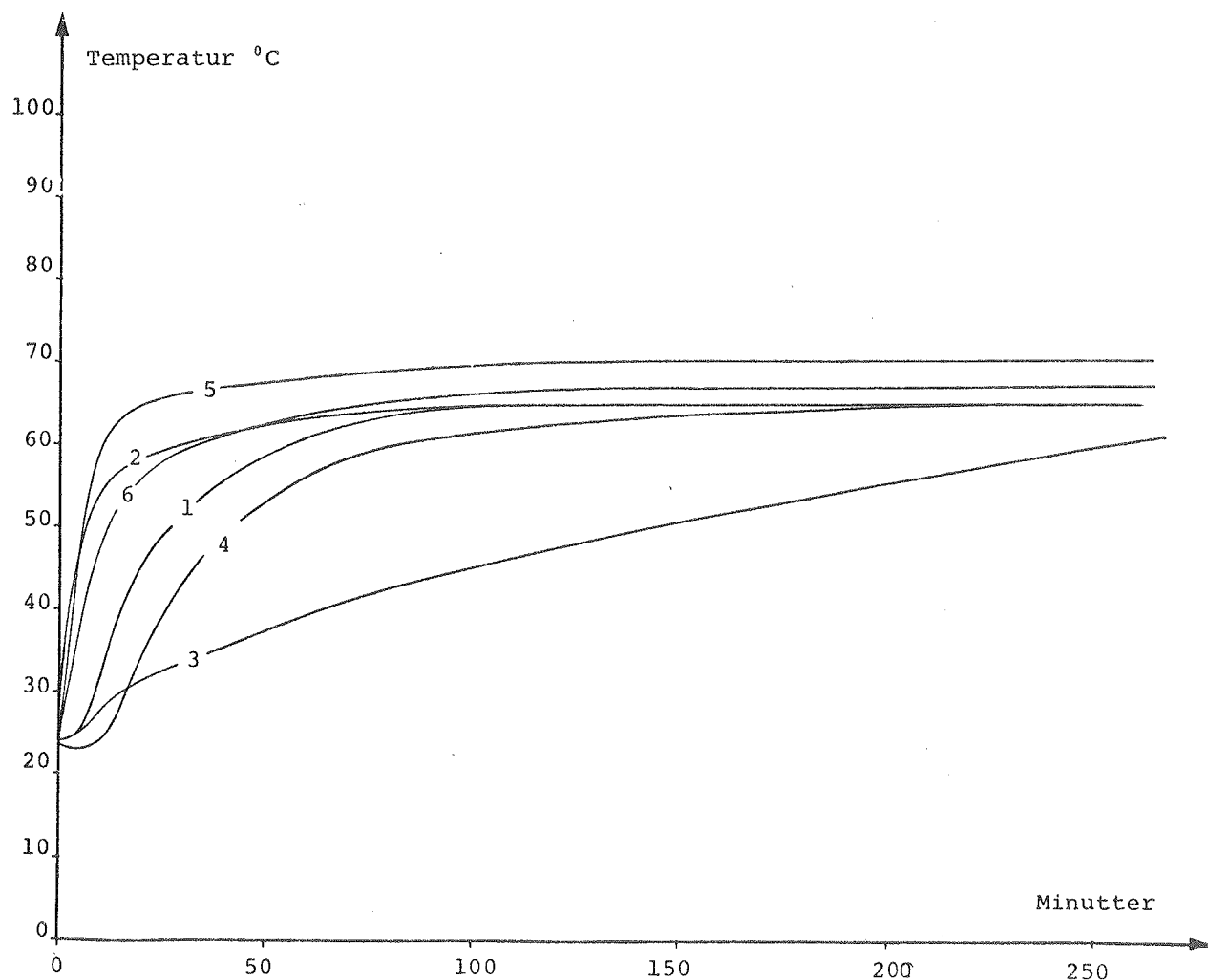


Fig.19. Temperaturforløbet ved starten på en afladning.
Kurverne 1-6 svarer til målepunkterne 1-6 på
fig.6.

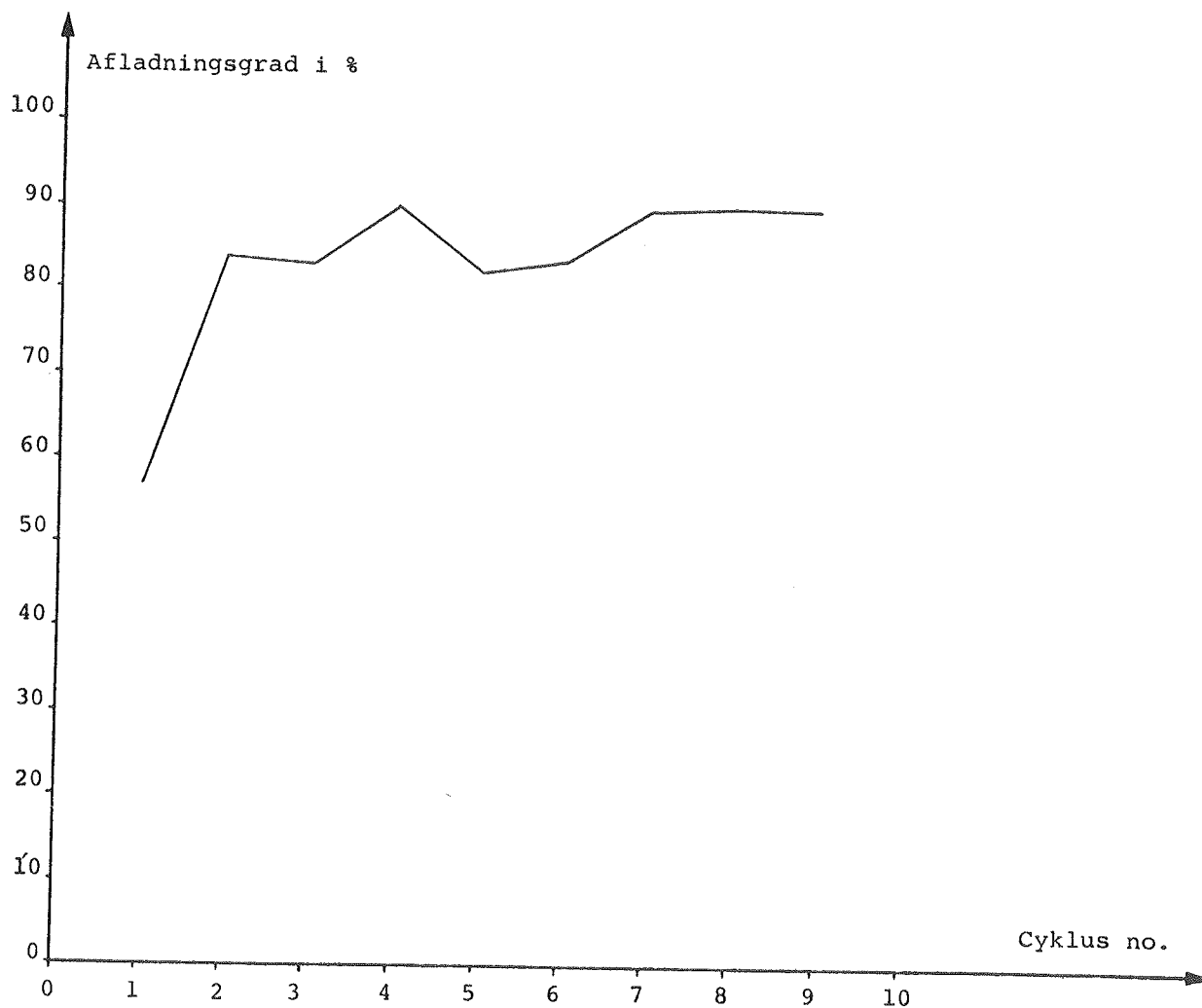


Fig.20. Afladningen som funktion af antallet af cykler, målt som vandabsorptionen i % af den teoretisk-beregne. Der ses en hurtig stabilisering af materialet efter 2-3 cykler.

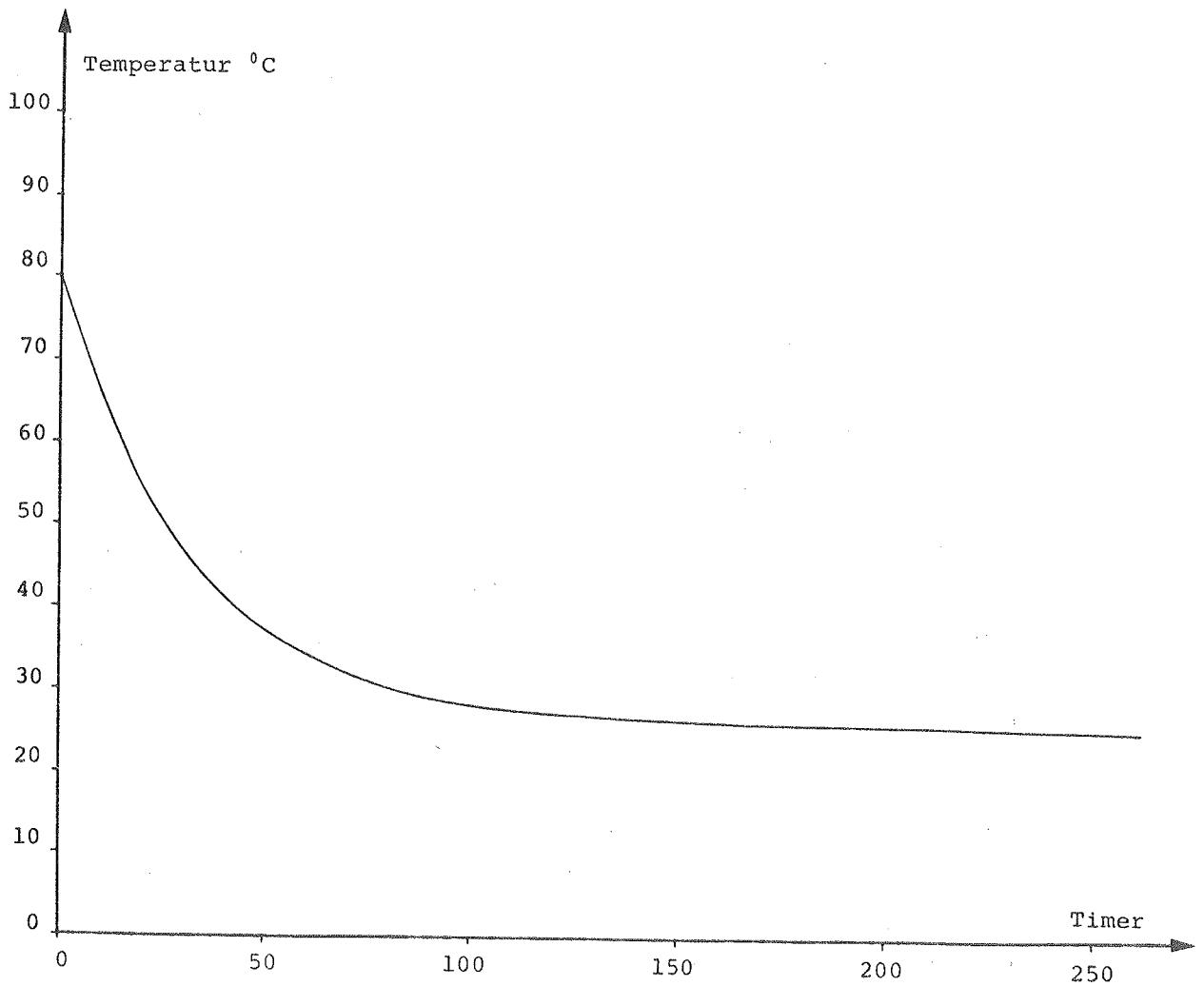


Fig.21. Temperaturforløb i lagerbeholderen under frivillig afkøling. Temperaturen kan beskrives med udtrykket:

$$T = 26 + (T_{\text{start}} - 26) 0.5^{\frac{\text{tid}}{23}}$$

Målingen danner sammen med lagerets varmekyldte grund for varmetabsberegningen fra lageret.

Temperaturændringen kan udtrykkes ved:

$$\frac{dT}{dt} = -\left(T_{\text{start}} - 26\right) \frac{\ln 2}{23} 0.5^{\frac{\text{tid}}{23}}$$

Energiomsætningen for de to typer afladning ses af kurven over den omsatte vandmængde.

Opladningsforløbet på fig. 14 og de to afladningsforløb på fig. 16 og 17 er noget idealiseret vist på fig. 18. Der er dog ikke foretaget større ændringer end, hvad der ligger inden for grænserne af måleusikkerheden.

Varmetabsmåling. Varmetabet fra lagerbeholderen er målt ved at opvarme den til 80°C og følge temperaturforløbet ved frivillig afkøling uden varmetaftapning. Dette er udført som nr. 2 og 13 i foranstående tabel, og temperaturforløbet er afbildet grafisk på fig. 21.

Ud fra kendskab til temperaturfaldet pr. tidsenhed som funktion af temperaturen og lagerets varmefylde, kan varmetabet som funktion af temperaturen beregnes. Varmetabsmålingerne er foretaget med lageret opladt, d.v.s. natriumsulfiden findes på formen Na_2S .

Modning af natriumsulfid

Natriumsulfiden, der er "Merck Analyse kvalitet", var ved påfyldningen på formen $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ og lignede knust is i korn i varierende størrelse fra ca. 2-20 mm. Efter gentagne op- og afladninger ændrede natriumsulfiden udseende til en sammensintret porøs masse, som vist på fig. 11. Da mængden af optaget vand øges og stabiliseres gennem gentagne op- og afladninger, som vist på fig. 20 er ændringen af natriumsulfidens udseende et udtryk for en stabiliseret modning af materialet.

RESULTATER OG BEREKNINGER

Beholderen er fyldt med 25,00 kg natriumsulfid på formen Na_2S ; 9 H_2O \sim 104 mol til en højde af 29 cm over bunden svarende til, at toppen af varmespiralerne lige er dækket.

Følgende værdier er målte eller beregnet af målinger:

Vægt af beholder incl. låg og spiraler	61,43 kg
Volumen af beholder til top af spiral	36,44 l
Volumen af spiraler	6,74 l
Frit volumen	29,70 l
Volumen af natriumsulfid 25 : 1.427	17,52 l
Porevolumen	12,18 l
Pakningsgrad af fri rumfang	59%
Pakningsgrad af beholder	48%
Varmefylde af olie i spiral 4.70 l	7,80 kJ/ $^{\circ}\text{C}$
Varmefylde af beholder 7.064 kcal/ $^{\circ}\text{C}$	29,60 kJ/ $^{\circ}\text{C}$
Varmefylde af 104 mol Na_2S 1.97 kcal/ $^{\circ}\text{C}$	= 8,26 kJ / $^{\circ}\text{C}$
Varmefylde af 104 mol $\text{Na}_2\text{S}; 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ 10.40 kcal/ $^{\circ}\text{C}$	= 43,56 kJ/ $^{\circ}\text{C}$
Absorptionsvarme pr. mol $\text{Na}_2\text{S} \rightarrow \text{Na}_2\text{S}; 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	283,2 kJ
Absorptionsvarme pr. g absorberet vand 835 cal	= 3,50 kJ
Beregnet vandabsorption for 104 mol Na_2S	8,42 l
Varmefylde af lager m. Na_2S	45,66 kJ/ $^{\circ}\text{C}$
Varmefylde af lager m. $\text{Na}_2\text{S}; 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	80,96 kJ/ $^{\circ}\text{C}$
Lagerets teoretiske lagringskapacitet 7030 kcal	= 29460 kJ
" " lagringstæthed brutto	1680 kJ/l
" " " netto	800 kJ/l
Praktisk lagringskapacitet	26500 kJ/l
" lagringstæthed	727 kJ/l

Varmetab fra lagerbeholderen

Af afkølingskurven figur 21 beregnes

$$T_t = T + [T_0 - T] \cdot 0.5^{\frac{t}{23}} \quad \text{og}$$

$$\frac{dT}{dt} = - [T_0 - T] \cdot \frac{\ln 2}{23} \cdot 0.5^{\frac{t}{23}}$$

hvor

T er omgivelsernes temperatur
T₀ er starttemperaturen
T_t er temperaturen til tiden t
t er tiden i decimaltimer fra start.

Ved 50°C beregnes: $\frac{dT}{dt} = 0.81 \text{ }^{\circ}\text{C/h}$

Varmetabet = 10.3 W

Udvikling af varmeenergi

Ved afladning uden varmeafgivelse ses af fig. 16, at ved en temperatur på 51°C kan varmeudviklingen ved afladningen opretholde temperaturen i 130 timer med et varmetab på 10.3 W svarende til en total varmeudvikling Q på:

Varmetab v. 50° i 130 timer	4.820 kJ
Varmetab v. afkøling til 21° C	2.430 kJ
Varmeudviklingen Q	7.250 kJ

som svarer til 28% af den teoretiske varmeudvikling.

Når lageret har nået sin arbejdstemperatur (51°C på fig.16) vil udnyttelsesprocenten stige.

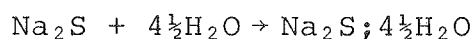
Efter indsvingningsforløbet beregnes for intervallet med konstant temperatur:

Teoretisk varmeudvikling 3500 ml x 3.5 kJ/ml	= 12.250 kJ
Varmetab 10.3 W i 120 timer	4.450 kJ
Udnyttelsesgrad	36%

Grunden hertil er dels at processen ikke forløber gennem ligevægtstilstande, hvorved processen påføres tab p.g.a. en irreversibelt forløbende reaktion. En anden, og nok vigtigere faktor, der nedsætter udnyttelsesgraden, er medrivning af vanddråber i strømmen af vanddamp. Denne medrivning af vanddråber nedsætter udnyttelsesgraden drastisk, idet det her ved kun er hydratiseringsvarmen der udnyttes, og denne udgør kun 30% af absorptionsvarmen, idet de sidste 70% stammer fra kondensationsvarmen.

KONKLUSION

For at få absorptionsprocessen



til at forløbe skal processen være forskudt fra sin ligevægts-tilstand.

Denne forskydning skal være større, jo større effekt der skal udvikles pr. vægtenhed natriumsulfid, idet der ved større effekter skal større drivende kraft til at overvinde modstand mod stoftransport i materialet.

Et lager af den her beskrevne størrelse har en udnyttelsesgrad på 30% ved en effekt på 10W, hvilket udelukkende er nok til at kompensere for systemets termiske tab.

For at udnytte systemet til sit formål som varmelager skal lagerbeholderen være betydelig større for at få en tilstrækkelig kapacitet af oplagret varme, hvilket også betyder, at der kan aftappes tilsvarende større effekter med samme effektudvikling pr. vægtenhed natriumsulfid, og dermed samme udnyttelsesgrad, eller udnyttelsesgraden kan forøges ved at nedsætte effektudviklingen pr. vægtenhed. Store lagre vil endvidere medføre et mindre overflade/volumen forhold, hvorved varmetabet til omgivelserne forholdsvis vil formindskes.

Da selve ideen med kemiske lagre er at udnytte dem til langtidslagre for at kunne drage nytte af deres store energitæthed og af, at de er tabsfrie i lagringsperioden, vil en oplagt anvendelsesmulighed være sæsonlagring af varme. Dette vil også nødvendiggøre store lagre for at kunne dække længere tids varmebehov, hvilket også vil tilgodese favorable overflade/volumenforhold med små varmetab i lagerets arbejdsperiode til følge, og da afladningen skal foregå over længere perioder, vil der også kunne opnås større udnyttelsesgrader.

Til sæsonlagring vil systemets cyklustid blive lang (1 år), og da hele systemet skal arbejde under vacuum, vil det kræve store investeringer at konstruere et sådant lager i anvendelig stør-

relse, og selv om lageret kan billiggøres ved forbedrede konstruktionsmetoder, vil en type som det her afprøvede lager ikke kunne forrente sig.

Undersøgelsen har også vist, at et kemisk absorptionsvarme-pumpelager virker efter hensigten: omdanne varme til kemisk energi, lagre varmen uden termiske tab og atter få frigivet varmen, når dette ønskes, men at processen må forløbe hurtigere og nærmere ligevægtstilstanden for at opnå større udnyttelsesgrader. Dette opnås bedst ved at bruge flydende reaktionsmedier, ligesom det vil være nødvendigt med billigere beholdere til lagringen af det energiopladede medium. Begge disse krav vil kunne opfyldes ved brug af flydende lagrings/reaktionsmedier, da man her finder gode masse- og varmetransportegenskaber foruden, at de kan flyttes mellem lagerbeholdere og reaktionskamre ved pumpning.

L I T T E R A T U R

- 1 G.W. Castellan: Physical Chemistry. Addison Wesley publishers, Reading, Massachusetts.
- 2 Chemical Rubber Co.: Handbook of Chemistry and Physics.
- 3 H. Stymne: Kemiske Varmepumper R4: 1982. Statens råd för byggnadsforskning, Stockholm.
- 4 NBS Circular 500: Selected values of thermodynamic properties.
- 5 K. Bakken et al.: Termokemisk energilagring. Statens råd för byggnadsforskning, Stockholm. Rapport R 49: 1982.
- 6 H. Landolt og R. Börnstein: Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie m.v. I. Springe Verlag, Berlin.
7. F.W. pg DR Atack: Handbook of Chemical Data.
- 8 E.W. Washburn: The International Critical Tables. McGraw-Hill Book Co., New York. 1926-33.
- 9 K.J.Bell et al.: Condensers and Vapor generators. Hemisphere publ. Co., Washington DC 1982.

Liste over udkomne rapporter

Energiministeriets varmelagerprojekt:

- Nr. 1. Litteraturundersøgelser og vurdering af kemiske varmelagre. 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. Anker Nielsen, februar 1980.
- Nr. 4. Beregning af energiforbrug i bygninger (EFB-1). Brugervejledning for TI-59. 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. Anker Nielsen, marts 1981.
- Nr. 10. Kemiske varmelagre. Teori og praksis. Peter L. Christensen, december 1981.

- Nr. 11. Varmtvandsforbrug i boliger. Niels Mejlhede Jensen, februar 1982.
- Nr. 12. Prøvemetoder for mindre varmelagre og erfaringer fra prøvningerne. Simon Furbo, Jan-Erik Larsen, november 1982.
- Nr. 13. Solopvarmning gennem vinduer. Niels Mejlhede Jensen, november 1982.
- Nr. 14. Økonomisk solbidrag til opvarmning af brugsvand. Sven Pedersen, Simon Furbo, Preben Nordgaard Hansen og Vagn Ussing, december 1982.
- Nr. 15. Birkerød solhus. Beregninger og målinger. Niels Mejlhede Jensen, december 1983.
- Nr. 16. Lagertyper og lagerstørrelser i solvarmeanlæg til brugsvandsopvarmning. Søren Østergaard Jensen og Simon Furbo, Marts 1984.

Energiministeriets solvarmeprogram:

1. Kombineret solvarme-varmepumpeanlæg. Beregning af et anlæg til en mindre bebyggelse.
2. Solvarme-fjernvarmeanlæg. Beregning af et centralt anlæg med og uden varmelager.
3. Solvarmeanlæg i Gentofte. Målinger på anlæg til rumopvarmning og varmt brugsvand. Årsrapport.
4. Beregningsprogram til solvarmeanlæg. For TI-59 programmer-bar lommeregnekalkulator.
5. Solvarmeanlæg i Herfølge. Brugsvand, 1/2 års målinger.
6. Solvarmeanlæg i Greve. Målinger på anlæg til rumopvarmning og varmt brugsvand. Årsrapport.

7. Solfangeres langtidsholdbarhed. Erfaringer med solfangere udsat for det naturlige vejrlig under kontrollerede, realistiske, ens driftsforhold i 3 år på prøvestand.
8. Solvarmesystemprøvestand. Resultater fra det første projekt på prøvestanden.
9. Solvarmeanlæg på Juelsminde campingplads. Brugsvand, 3 års målinger.
10. Energiministeriets solvarmeprogram. Statusrapport, august 1980.
11. Energiministeriets solvarmeprogram. Projektforslag - langtidsplanlægning, oktober 1980.
12. To solvarmeanlæg til varmt brugsvand. En beskrivelse og vurdering efter 4 måneders drift af anlæggene.
14. Solvarmeanlæg i Blovstrød. 2 1/2 års målinger på 10 m² brugsvandsanlæg.
15. Solvarmeanlæg til rumopvarmning. En udredning baseret på 2 års målinger på anlæg i Greve og Gentofte.
16. Solvarmeanlæg til varmt brugsvand. En udredning baseret på 1 års målinger på 2 anlæg.
17. Solvarmeanlæg i Herfølge. Varmtvandsanlæg i tæt-lav byggeri.
18. Korrosion i solfangerabsorbere. En undersøgelse af korrosionsforholdene i solfangeres væskekanaler.
19. Fokuserende solfanger med klimaskærm. Forundersøgelse.

20. Solfangeres driftssikkerhed og holdbarhed.
21. Solvarme - fjernvarmeanlæg. Teknisk-økonomisk analyse af systemkombinationer.
22. Solfangerabsorberes overfladebestandighed.
23. Solvarmeanlæg i Rødovre.
24. Solvarmeanlæg til varmt brugsvand i Gl.Holte. En vurdering efter et års målinger.

PROJEKTORGANISATION

Styregruppe:

Energiministeriet har fra september 1981 udpeget følgende styregruppe for solvarmeprogrammet:

V. Korsgaard, professor, Laboratoriet for Varmeisolering, DTH,
(formand)
P. Ahrenst, kontorchef, Boligselskabernes Landsforening
P. Alling, direktør, Dansk Solvarme K/S
E. Christoffersen, afdelingsleder, Statens Byggeforsknings-
institut
P. Dirks, afdelingsingeniør, Dansk Kedelforening
K. Hallgreen, ingeniør, Danfoss A/S
P. Dorph-Petersen, Energiministeriet
E. Jerking, Byggestyrelsen, Energikontoret
N.I. Meyer, professor, Fys.Lab. III, DTH
J.S.R. Nielsen, civilingeniør, Birch og Krogboe
H. Larsen, civilingeniør, Risø
E. Petersen, lektor, Kem.Lab. I, H.C. Ørstedts Instituttet
P. Steensen, civilingeniør, Teknologisk Institut
P.J. Snare, civilingeniør, Energistyrelsen.

Projektmedarbejdere:

N.B. Andersen, civilingeniør
O. Balslev-Olesen, civilingeniør
O. Dyrnum, civilingeniør
S. Furbo, civilingeniør, stud.lic.techn.
K. Kielsgaard Hansen, akademiingeniør, lic.techn.
S. Østergaard Jensen, civilingeniør
S.E. Mikkelsen, civilingeniør
L. Olsen, civilingeniør, stud.lic.techn.
P. Vejsig Pedersen, civilingeniør
V. Ussing, civilingeniør