

VARMELAGRING VED HJÆLP AF EN  
KEMISK VARMEPUMPE MED VANDIG  
SALTOPLØSNING SOM ABSORPTIONSMIDDEL  
- EN FORUNDERSØGELSE -

OTTO DYRNUM  
NOVEMBER 1984

LABORATORIET FOR VARMEISOLERING  
DANMARKS TEKNISKE HØJSKOLE  
MEDDELELSE NR 166

## 1. 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 "Kemisk Varmelagring". Nærværende forundersøgelse er udført på Laboratoriet for Varmeisolering, Danmarks tekniske Højskole. Forundersøgelsen er en del af 9.2.5 "Mindre Varmelagre" under EFP83. Undersøgelsen beskæftiger sig med muligheden for langtidslagring af varme i form af bunden kemisk energi ved hjælp af en periodisk kemisk varmepumpe med vandige saltopløsninger som absorptionsmiddel.

I projektet har deltaget:

|                    |                             |
|--------------------|-----------------------------|
| Otto Dyrnum,       | civilingeniør               |
| Simon Furbo,       | civilingeniør, projektleder |
| Flemming Karn,     | tekniker                    |
| Bertil Morelli,    | tekniker                    |
| Vibeke B. Nielsen, | sekretær                    |
| Kenneth Sørensen,  | teknisk tegner.             |

## 2. RESUME

Hidtidige forsøg med varmelagring v.h.a. kemiske varmepumper har vist, at det er praktisk og teknisk muligt at konstruere et sådant lager, men at der må findes billigere absorptionsmidler med hurtigere reaktionstider end de hidtil brugte for at lageret skal være økonomisk og kunne anvendes i praksis.

Et absorptionsmiddel, der ikke har været grundigt undersøgt i denne forbindelse, og som ville opfylde ovennævnte krav er vandige saltopløsninger, som er behandlet i herværende forundersøgelse.

Teorien bag varmepumpning og varmelagring ved hjælp af varmepumpning med vandige saltopløsninger som absorptionsmiddel, er kvalitativt gennemgået og eksempler på kendte anvendelsesområder for kemiske varmepumper er vist.

De enkelte dele af processen er nærmere belyst med henblik på hvilken betydning konstruktionsdetaljer og det valgte salts egenskaber har for processens effektivitet. På basis heraf er peget på konstruktionsmuligheder for varmepumpen og mulige valg af salt. Der er til slut udført en vejledende dimensionering af en 5,6 kW varmepumpe med lagre på 10.000 og 20.000 kWh. Beregningerne viser en kapitalværdi for anlæggene på 1,1-1,3 gange investeringen.

### 3. SUMMARY

Previous experiments have shown that heat storage by means of chemical heat pumping is a practical and technical possibility, but cheaper and more reactive absorbents must be found for a commercial exploitation of such a heat store.

Possible absorbents which fulfil these demands are aqueous salt solutions, which until now have not been intensively examined for heat storage purposes.

The theoretical background behind heat pumping and heat storage by means of heat pumping using aqueous salt solutions as absorbent is qualitatively evaluated, and well known examples of applications of chemical heat pumping are shown.

Details in the absorption process are highlighted to show the importance of construction details and of the properties of the salt in question. Different designs of the heat pump and different salts are pointed out.

Finally two examples of solar plants/heat stores with a power of 5.6 kW and heat storage capacities of 10,000 respectively 20,000 kWh are dimensioned. Calculations show present values for the plants 1.1-1.3 times greater than the investments.

INDHOLDSFORTEGNELSE

|                                                                            | Side: |
|----------------------------------------------------------------------------|-------|
| 1. FORORD                                                                  | 2     |
| 2. RESUME                                                                  | 3     |
| 3. SUMMARY                                                                 | 4     |
| 4. FIGURLISTE                                                              | 7     |
| 5. TABELLISTE                                                              | 8     |
| 6. SYMBOLLISTE                                                             | 9     |
| 7. INDLEDNING                                                              | 10    |
| 8. BAGGRUND                                                                | 11    |
| 9. VARMEPUMPNING BASERET PÅ EN ABSORPTIONSPROCES<br>I VANDIG SALTOPLØSNING | 15    |
| 10. DEN PERIODISKE VARMEPUMPE                                              | 21    |
| 10.1. Den periodiske varmepumpe som kompressor og<br>maskine               | 21    |
| 10.2. Seriekobling af den periodiske varmepumpe                            | 23    |
| 10.3. Energilagring med den periodiske varmepumpe                          | 25    |
| 11. DEN KONTINUERLIGE KEMISKE VARMEPUMPE                                   | 28    |
| 11.1. Den kontinuerlige kemiske varmepumpe som<br>kompressor og maskine    | 30    |
| 11.2. Flertrinssystemer                                                    | 32    |
| 11.3. Selvcirkulerende kontinuerlig absorptions-<br>varmepumpe             | 34    |
| 11.4. Den omvendte kontinuerlige varmepumpe                                | 34    |
| 12. APPARATUR                                                              | 37    |
| 12.1. Lukkede systemer                                                     | 37    |
| 12.2. Åbne systemer                                                        | 38    |

|                                            | Side: |
|--------------------------------------------|-------|
| 12.3. Den arbejdende varmepumpe            | 39    |
| 12.4. Energilagring med varmepumpen        | 41    |
| 13. ABSORPTIONSMIDLET                      | 44    |
| 13.1. Vandige saltopløsninger              | 44    |
| 13.2. Grundlag for valg af salt            | 46    |
| 13.3. Valg af salt til absorptionsmiddel   | 51    |
| 14. EKSEMPEL PÅ ET VARMEPUMPELAGER         | 54    |
| 14.1. Dimensionsgivende størrelser         | 54    |
| 14.2. Dimensionering af varmepumpen        | 54    |
| 14.3. Varmepumpens princip                 | 56    |
| 14.4. Økonomiske overslag og beregninger   | 57    |
| 15. KONKLUSION                             | 62    |
| 16. LITTERATURLISTE                        | 63    |
| 17. LISTE OVER UDKOMNE RAPPORTER           | 66    |
| 17.1. Energiministeriets varmelagerprojekt | 66    |
| 17.2. Energiministeriets solvarmeprogram   | 67    |
| 18. PROJEKTORGANISATION                    | 70    |
| 18.1. Styregruppe                          | 70    |
| 18.2. Projektmedarbejdere                  | 70    |

Appendix A

4. FIGURLISTE

|                                                                                                                                | Side: |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Fig. 1. Damptryksskurve for vand.                                                                                              | 15    |
| Fig. 2. Damptryksskurve for vand og for saltopløsning.                                                                         | 15    |
| Fig. 3. Principskitse af periodiske absorptionsvarmepumpe med saltopløsning som absorptionsmiddel.                             | 16    |
| Fig. 4. $\ln p-1/T$ diagram over damptryk for vand og saltopløsning.                                                           | 19    |
| Fig. 5. Den kemiske varmepumpe som kompressor, der trækker en maskine.                                                         | 22    |
| Fig. 6a. og 6b. Op- og afladning af kemisk varmepumpe over h.h.v. en maskine og en kompressor.                                 | 23    |
| Fig. 7. Totrins periodisk varmepumpe - seriekobling.                                                                           | 24    |
| Fig. 8a. og 8b. Varmestrømmene ved op- og afladning af to seriekoblede periodiske varmepumper i $\ln p-1/T$ diagram.           | 25    |
| Fig. 9. Periodisk varmepumpe med separate lagre.                                                                               | 26    |
| Fig. 10. Kontinuerlig absorptionsvarmepumpe.                                                                                   | 28    |
| Fig. 11. $\ln p-1/T$ diagram over processen i en kontinuerlig absorptionsvarmepumpe.                                           | 30    |
| Fig. 12. Absorptionsvarmepumpen som kompressor og maskine.                                                                     | 31    |
| Fig. 13. Kontinuerlig varmepumpe med 2-trins regenerering.                                                                     | 32    |
| Fig. 14. $\ln p-1/T$ -diagram af arbejdsprocessen i en kontinuerlig virkende absorptionspumpe m. 2-trins regenerering.         | 33    |
| Fig. 15. Den omvendte kontinuerlige varmepumpe.                                                                                | 35    |
| Fig. 16. $\ln p-1/T$ diagram over arbejdsprocessen i en omvendt kontinuerlig varmepumpe.                                       | 36    |
| Fig. 17. Ligevægtsdamptryksskurve for vandige lithiumbromidopløsninger i et $\ln p-1/T$ diagram                                | 45    |
| Fig. 18. Damptryksskurver for udvalgte saltopløsninger med koncentrationer svarende til mættede opløsninger ved 0 °C og 10 °C. | 50    |
| Fig. 19. Principdiagram over varmepumpevarmelager                                                                              | 56    |

5. TABELLISTE

|                                                                                            | Side: |
|--------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Tabel 1. Opløselighed, damptryksformindskelse og kogepunktsforhøjelse for nogle salte.     | 49    |
| Tabel 2. Beregnede værdier af interesse i forbindelse med varmelagring for udvalgte salte. | 52    |

6. SYMBOLLISTE

|                         |                                                                                                    |                     |
|-------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|
| $\Delta H$              | Enthalpiændring                                                                                    | Joule               |
| $\Delta H_{\text{vap}}$ | Fordampningsvarme                                                                                  | Joule               |
| $p$                     | Tryk                                                                                               | mbar                |
| $\Delta p$              | Trykforskel                                                                                        | mbar                |
| $R$                     | Gaskonstanten                                                                                      | liter-atm/Kxmol     |
| $t$                     | Temperatur                                                                                         | C                   |
| $T$                     | Absolut temperatur                                                                                 | K                   |
| $\Delta T$              | Temperaturforskel                                                                                  | K                   |
| $\Delta T_0$            | Varmepumpens temperaturforhøjelse<br>ved en temperatur i den kolde side<br>på hhv. 0, 10 og 20 °C. | K                   |
| $\Delta T_{10}$         |                                                                                                    | K                   |
| $\Delta T_{20}$         |                                                                                                    | K                   |
| % w/w                   | Vægt til vægt procent                                                                              | -                   |
| $\nu$                   | Viskositet                                                                                         | m <sup>2</sup> /sek |
| $\rho$                  | Massefylde                                                                                         | g/cm <sup>3</sup>   |

Indices <sup>0</sup>, <sup>1</sup>, <sup>2</sup>, o.s.v. henfører til samme tilstand

Index v henfører til vand

Index a henfører til absorptionsmiddel

Index s henfører til saltopløsning

## 7. INDLEDNING

Tidligere undersøgelser [11] og [9] under EFP har vist, at varmelagring gennem en kemisk varmepumpeproces er en teknisk, men desværre også dyr mulighed. Specielt har apparaturet været stort og dyrt, idet den langsomme reaktionshastighed for processen har krævet dette.

En mulighed for at imødegå dette problem er brugen af vandige saltopløsninger som absorptionsmiddel. Anvendelsen af flydende absorptionsmiddel skal tilsikre en hurtig reaktionshastighed for processen, idet varme- og massetransportegenskaberne for væsker er langt bedre end for faste stoffer. Anvendelsen af salt i opløsning frem for flydende absorptionsmidler som f.eks. svovlsyre eller glycol forenkler processen ved at der undgås en rectifikation af arbejdsmediet. Det synes som om der er flere billige salte, der tilgodeser de krav, der må stilles.

I herværende rapport er først givet en kvalitativ beskrivelse af princippet i en kemisk varmepumpe med saltopløsning som absorptionsmiddel og der fremdrages eksempler fra litteraturen på forskellige anvendelser for en sådan.

Med henblik på varmelagringsformål diskuteres betydningen af forskellige konstruktionsdetaljer, og de fysiske egenskaber for forskellige salte er undersøgt og disses teoretiske varmelagringsegenskaber beregnet. Der afsluttes med en diskussion af de undersøgte muligheder og peges på mulige løsninger for konstruktion af et varmelager, der udnytter ovenstående principper.

## 8. BAGGRUND

Lagring af varme, enten på kortere eller længere sigt, er en essentiel del af udnyttelsen af solenergi. Energistrømningen 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 i 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 termiske lagre, og kun i begrænset omfang lader sig eliminere ved en bedre isolation.

En mulighed er at gøre brug af kemiske varmelagre, idet disse både er fri for termiske tab i lagringsperioden og meget energitætte i forhold til termiske lagre.

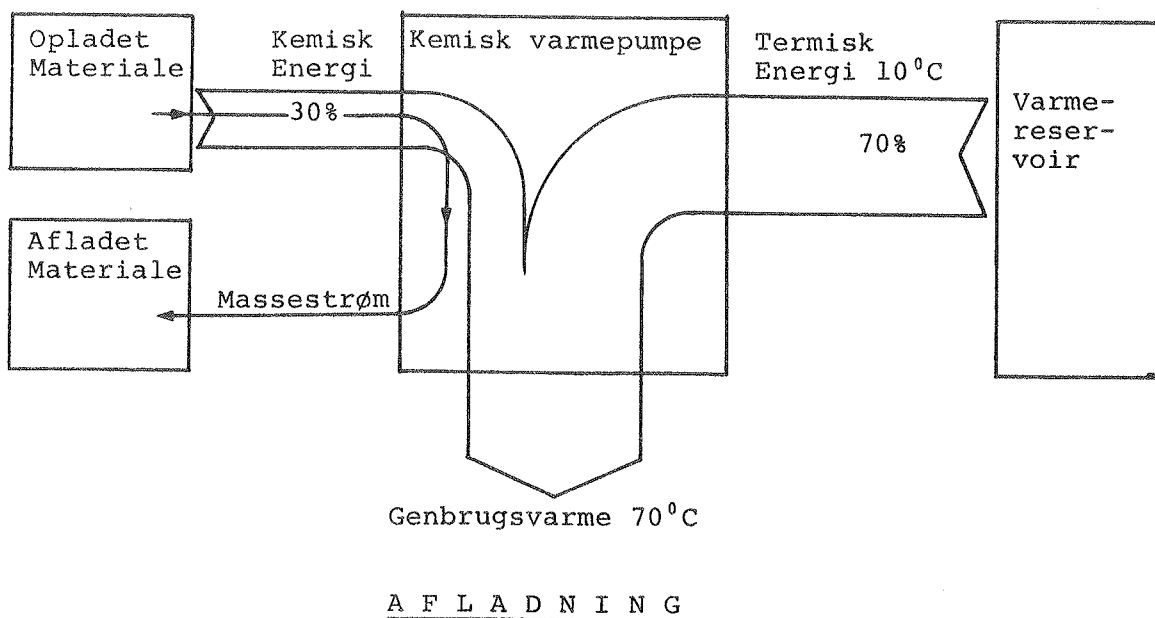
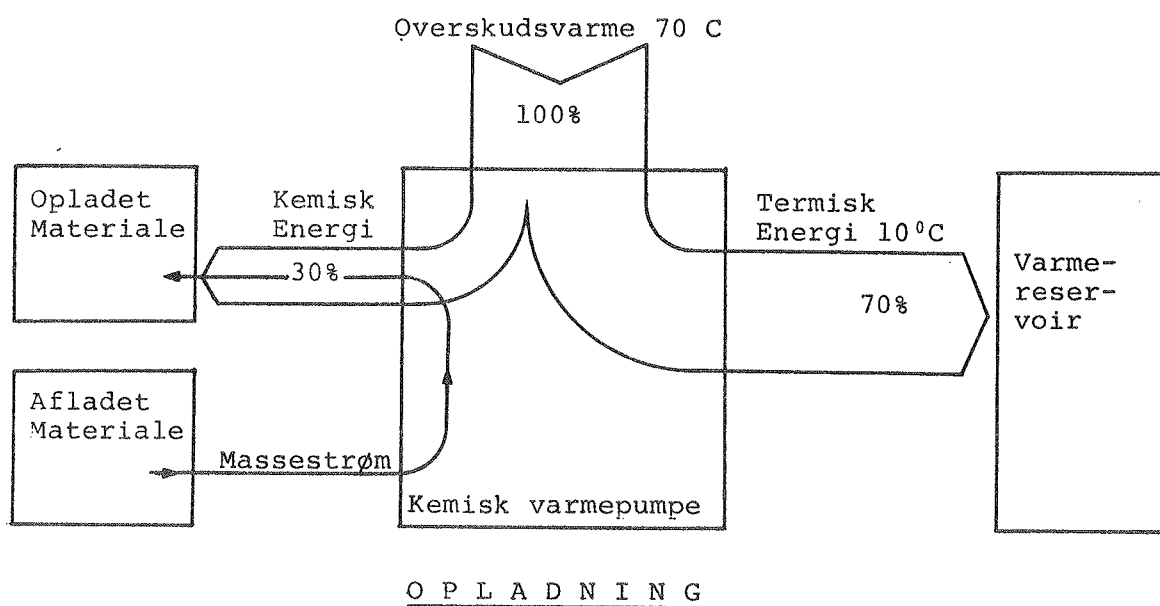
Princippet i et kemisk varmelager er at udføre en reversibel, varmekrævende kemisk reaktion, separere et eller flere af reaktionsprodukterne og opbevare dem fysisk adskilte fra hinanden og derved forhindre reaktionen i at forløbe baglæns, og endelig, når varmen skal genbruges, at blande produkterne sammen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

Af praktiske hensyn vil man som regel separere et gasformigt produkt fra en kondenseret fase, hvilket enten kan ske ved pumpning, eller ved at gassen kondenseres eller absorberes i et andet materiale, hvorved der i begge tilfælde udvikles varme.

Ved den anvendte 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/absorbere den fortættede/absorbere gas.

Den sidstnævnte metode med fortætning/fordampning af gassen finder anvendelse i en kemisk varmepumpe.

Et opladnings- og et afladningsforløb for en kemisk varmepumpe kan illustreres ved følgende diagram,



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 udnytte vil være bestemt af bedst muligt at tilgodese følgende krav.

- 1) Passende høj temperaturforskel mellem varmepumpens "varme" og "kolde" side, svarende til bedste udnyttelse af tilgængelige temperaturer
- 2) Stor energitæthed i lageret
- 3) Passende fordeling mellem kemisk energi og varmeenergi ved lav temperatur
- 4) God reaktionshastighed
- 5) Kendt teknologi
- 6) Simpel konstruktion og billige kemikalier
- 7) Mekanisk og kemisk stabile kemikalier
- 8) Miljøhensyn - giftighed - korrosivitet

Kravet om høj temperaturforskel er absolut for at processen kan anvendes i forbindelse med varmekilder med forud fastlagte temperaturer. Temperaturforskellen kan fastlægges ud fra termodynamiske beregninger og kan bruges til en første frasortering af uegnede materialer. Krav til giftighed og miljøpåvirkninger er også absolutte krav bestemt af hvilke risici, der kan accepteres i forbindelse med det påtænkte anvendelsesområde. De øvrige krav vil i større eller mindre omfang være et kompromis bestemt af priser og tilgængelige materialer og vil være bestemmende for anlæggets økonomi og effektivitet. Det vil være disse krav og deres opfyldelse, der gøres til genstand for en samlet vurdering ved den endelige udvælgelse af hvilken kemisk reaktion der skal benyttes.

Nogle af de mest energirige processer, der kan anvendes til varmepumpning er absorption af vanddamp i et absorptionsmiddel. Ved at se nøjere på disse processer kan det konstateres, at størstedelen af energien (typisk ca. 70%) stammer fra vands kondensationsvarme og kun en mindre del (ca. 30%) fra egent-

lig reaktionsvarme. Det kan derfor synes oplagt at koncentrere opmærksomheden om de 70%, hvis der herved kan opnås væsentlige fordele med hensyn til opfyldelse af andre krav. Dette synes at være tilfældet ved brug af vandige saltopløsninger som absorptionsmiddel, idet der herved opnås meget gode masse- og varmeoverføringsegenskaber, hvilket er en betingelse for en god reaktionshastighed. Det har især været dette problem sammen med mekanisk ustabilitet, der har voldt problemer ved varmepumpning med faste absorptionsmidler. Hvis de øvrige krav der stilles kan tilgodeses i rimeligt omfang sammen med løsningen af disse problemer, er der basis for en billig og effektiv sæsonvarmelagring ved hjælp af varmepumpning.

## 9. VARMEPUMPNING BASERET PÅ EN ABSORPTIONSPROCES I VANDIG SALTOPLØSNING

Varmepumpning er en proces, hvor en varmemængde flyttes med temperaturgradienten, d.v.s. fra et koldt sted til et varmt. Dette er modsat af hvad der normalt sker i vore omgivelser, hvor varmemængder flyttes mod gradienten, fra varme steder til kolde. Transport af varme med temperaturgradienten kræver energi af en form, f.eks. mekanisk, elektrisk eller kemisk energi.

Her skal beskrives varmepumpning gennem en absorptionsproces med forbrug af kemisk energi.

Det er velkendt at almindeligt vand ved atmosfæretryk koger ved  $100^{\circ}\text{C}$ , men kan bringes til at koge ved lavere temperaturer såfremt det bringes under lavere tryk, - jo lavere tryk jo lavere kogepunkt.

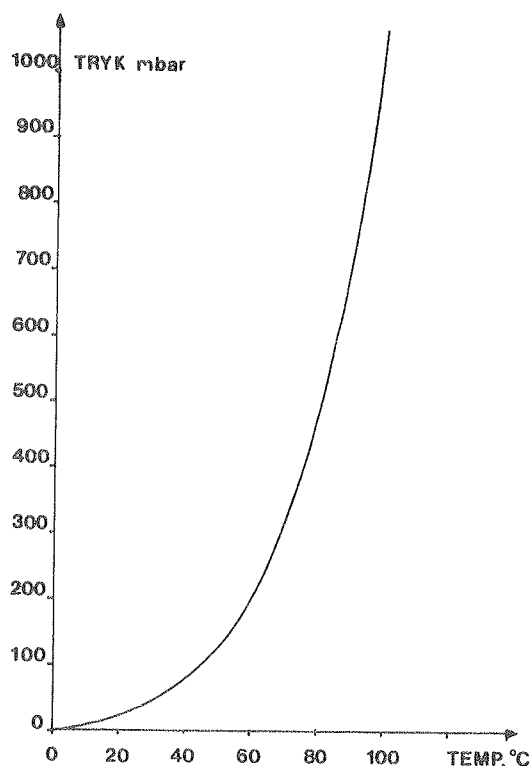


Fig. 1. Damptrykskurve for vand.

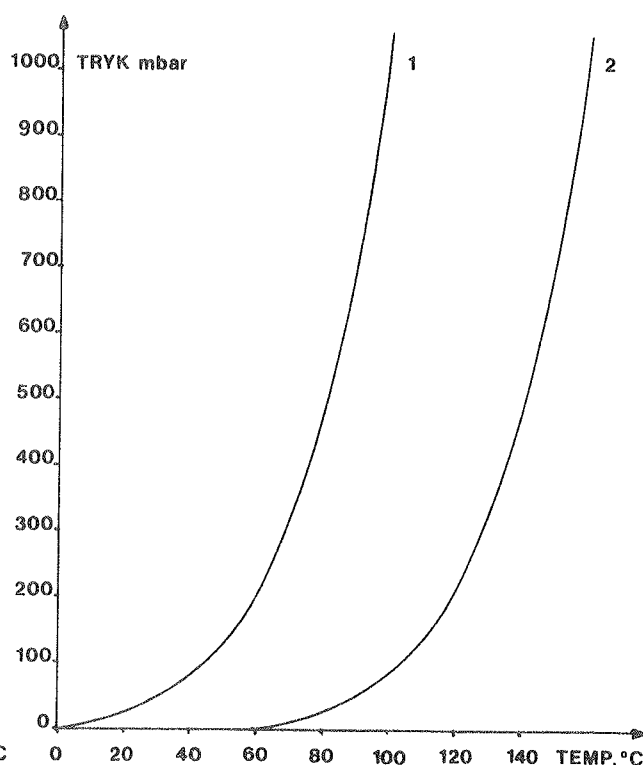


Fig. 2. Damptrykskurve for (1) vand og (2) saltopløsning.

Sammenhængen mellem tryk og kogepunkt afbildes ved vands damptrykskurve - fig. 1 - idet vandet begynder at koge, når dets damptryk overstiger totaltrykket.

Såfremt der opløses noget salt i vandet, vil kogepunktet stige i forhold til rent vand, svarende til at ved samme tryk vil en saltopløsning have et højere kogepunkt end rent vand. Svarende til vands damptrykskurve vil en saltopløsning ligeledes have en damptrykskurve - fig. 2 - som vil ligge under vands damptrykskurve. Forskellige saltopløsninger vil have forskellige damptrykskurver afhængigt af hvilket salt der bliver brugt i opløsningen og koncentrationen heraf. Generelt vil kogepunktsforhøjelsen være større for mere koncentrerede opløsninger end for mindre koncentrerede.

To beholdere, der er forbundet med et rør, der er forsynet med en lukket ventil som vist i fig. 3, evakueres og påfyldes h.h.v. vand og varm saltopløsning. Temperaturerne af saltopløsningen og vandet tilpasses således, at begge har samme damptryk, svarende til deres respektive damptrykskurver.

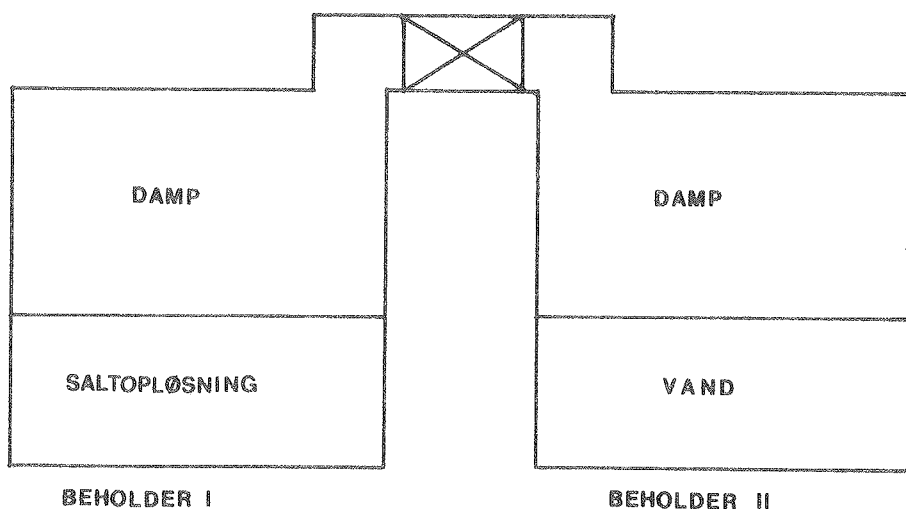


Fig. 3. Princip af periodiske absorptionsvarmepumpe med saltopløsning som absorptionsmiddel.

Luftrumfangene i de to beholdere vil opfyldes af vanddamp ved tryk svarende til temperatur og damptrykskurve for indholdet i den pågældende beholder. Da temperaturerne af vand- og saltopløsning er valgt så damptrykkene er ens, vil der intet ske ved at åbne ventilen mellem de to beholdere, - systemet er i ligevægt.

Såfremt vandet og saltopløsningen har samme temperatur, vil der, inden ventilen åbnes, have indstillet sig forskellige tryk i de to beholdere svarende til temperaturen og damptrykskurven for deres respektive indhold, idet der vil være højest tryk i beholderen der indeholder vand. Når ventilen åbnes, vil der strømme vanddamp fra beholderen med vand, hvor trykket er højest til beholderen med saltopløsning, hvor trykket er lavere, indtil der er trykligevægt i de to beholdere. Herved er trykket i vandbeholderen blevet lavere end oprindeligt, og udsat for dette lavere tryk vil vandet give sig til at koge. Samtidig er trykket i beholderen med saltopløsning blevet højere svarende til at dampen er overmættet i forhold til saltopløsningen hvorved dampen vil kondensere på overfladen af saltopløsningen, eller med andre ord, absorberes i saltopløsningen. Idet der produceres damp ved kogningen i vandbeholderen og fjernes damp ved fortætningen i beholderen med saltopløsning, vil der være en strøm af vanddamp fra den ene beholder til den anden.

Kogningen i vandbeholderen kræver varme til fordampningen; denne varme tages fra vandet som herved afkøles.

I beholderen med saltopløsning varmes denne derimod op, idet dampen afgiver fortætningsvarme ved kondenseringen.

Afkølingen af vandet ved kogningen og opvarmningen af saltopløsningen ved kondensering vil vare ved, indtil temperaturerne har indstillet sig så damptrykkene for vand og saltopløsning er ens. Dampstrømmen mellem beholderne vil stoppe og kogningen og kondenseringen hermed høre op og systemet er i ligevægt. Såfremt ligevægten forstyrres ved enten at opvarme

vandet eller afkøle saltopløsningen, vil processen igen begynde at forløbe. Processen kan holdes vedvarende i gang ved til stadighed at tilføre varme til vandet, så dette holdes opvarmet til lidt over ligevægtstemperaturen og samtidig til stadighed føre varme fra saltopløsningen så den holdes afkølet til lidt under ligevægtstemperaturen.

Idet der ved en passende valgt saltopløsning kan opnås store forskelle mellem de temperaturer, hvor vand og saltopløsning har samme damptryk, medens processen kan bringes til at forløbe ved små afvigelser fra ligevægtstemperaturen, opnås der en varmepumpning, idet en varmemængde flyttes fra et koldt sted - vandet - til et varmt sted - saltopløsningen - eller de reservoirer, som bruges til h.h.v. opvarmning og afkøling af vand og saltopløsning.

Ved varmepumpningen vil saltopløsningen blive mere og mere fortyndet af den vanddamp, der absorberes deri. Ved fortyndingen vil saltopløsningen få en anden damptrykskurve, og som følge heraf vil forskellen i ligevægtstemperatur mellem vand og saltopløsning falde, og varmepumpningen vil ske til et stadig faldende temperaturniveau, hvis ikke saltopløsningen opkoncentreres i takt med fortyndingen fra dampabsorptionen.

Hvis saltopløsningen i stedet for at afkøles, opvarmes til over ligevægtstemperaturen og vandet omvendt afkøles til under ligevægtstemperaturen, vil den modsatte reaktion finde sted. Der vil fordampe vand fra saltopløsningen, som vil strømme over som damp og fortættes i beholderen med vand. Varmestrømmen er vendt, varmen strømmer fra et varmt sted til et koldt, men samtidig opbygges den energi, der forbruges ved varmepumpningen. Saltopløsningen bliver mere og mere koncentreret, da der fordamper vand fra den og eventuelt udfældes faste saltkrystaller ved overmætning af saltopløsningen. Med den stigende saltkoncentration bibringes saltopløsningen igen energi til senere at udføre varmepumpning.

Clausius-Clapeyrons ligning

$$\ln p = \Delta H_{\text{vap}}/RT$$

hvor  $p$  er trykket  
 $\Delta H_{\text{vap}}$  er faseovergangsenergi (fordampningsvarme)  
 $R$  er gaskonstanten og  
 $T$  er den absolutte temperatur.

Udtrykker ligevægtsforholdene for gasfase i ligevægt med kondenseret fase, specielt vanddamp i ligevægt med vand eller saltopløsning.

Såfremt  $\Delta H_{\text{vap}}$  kan anses for konstant i et interval, kan damptrykskurverne i fig. 2 afbildes som rette linier med hældningen  $\Delta H_{\text{vap}}/R$  i et koordineringssystem med  $1/T$  som 1. akse og  $\ln p$  som 2. akse som vist på fig. 4.

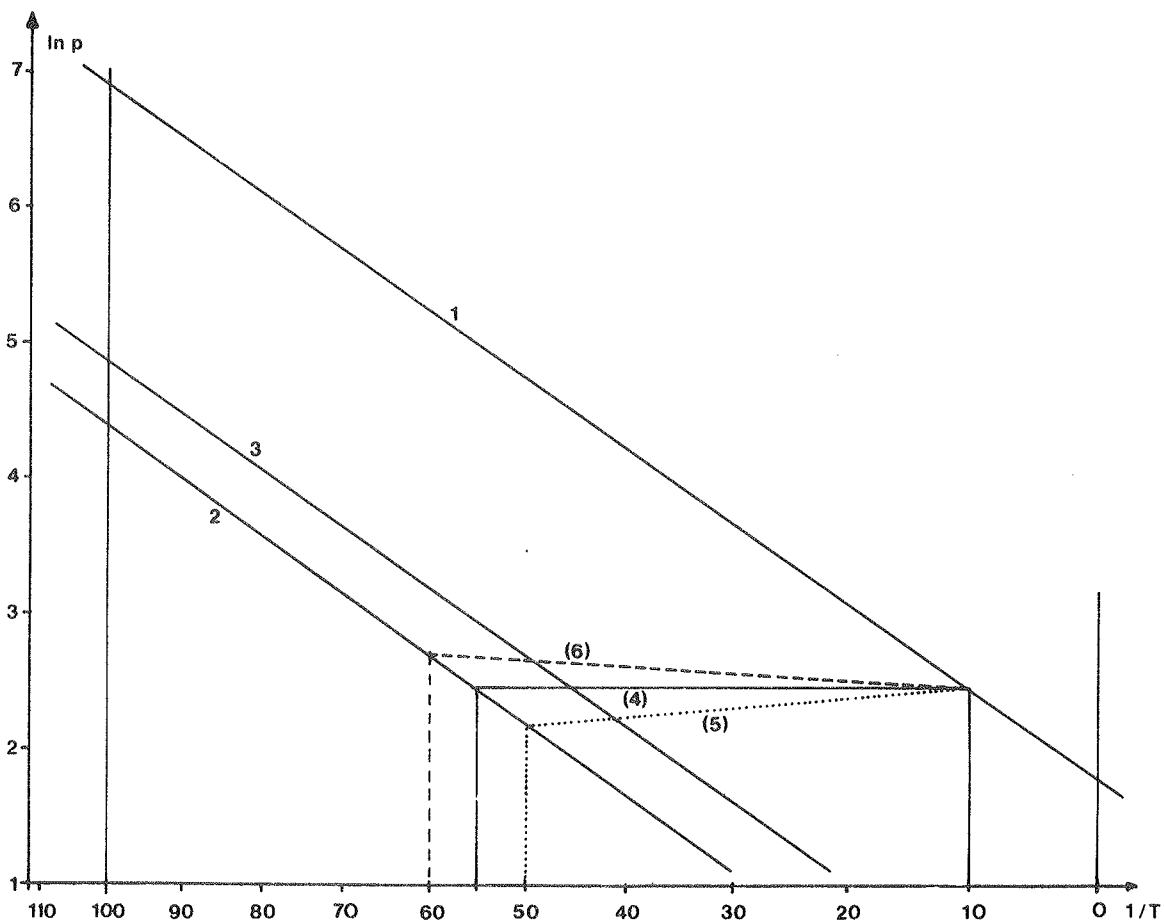


Fig. 4.  $\ln p$ - $1/T$  diagram over damptryk for vand (1), koncentreret saltopløsning (2) og fortyndet saltopløsning (3).

Ligevægtstilstanden hvor trykket er ens i de to beholdere, er vist i fig. 4 med den fuldt optrukne linie (4). Ligevægtstrykket er  $p^0$  og temperaturerne i h.h.v. vand og saltopløsning er  $t_v^0$  og  $t_s^0$ .

Ved varmepumpning er tilstanden vist med den punkterede linie (5). Tryk og temperatur i vandet er h.h.v.  $p_v^1$  og  $t_v^1$  og i saltopløsningen  $p_s^1$  og  $t_s^1$ .

Ved den omvendte proces - genopladningen - er tilstanden vist ved den stiplede linie (6). Tryk og temperatur i vandet er h.h.v.  $p_v^2$  og  $t_v^2$  og i saltopløsningen  $p_s^2$  og  $t_s^2$ .

Et arrangement som ovenfor beskrevet, hvor der skiftevis finder en varmepumpning og en genopladning sted, er en periodisk virkende varmepumpe i modsætning til en kontinuert virkende varmepumpe, hvor varmepumpning og genopladning finder sted samtidig, men i hvert sit sæt beholdere, hvor der så sker en transport af koncentreret og fortyndet opløsning mellem de to sæt beholdere.

## 10. DEN PERIODISKE VARMEPUMPE

I den periodisk virkende kemiske varmepumpe foregår der skiftevis en varmepumpning og en regenerering. Varmepumpningen aflader systemet for dets energipotential, medens regenereringen genoplader systemet med et energipotential.

Selve opladningen foregår ved at tvinge den proces, der foregik under afladningen, baglæns. Saltopløsningen skal tvinges til at afgive den absorberede vanddamp, som igen skal fortættes. Ved igen at betragte fig. 3. i ligevægtstilstanden, hvor trykket er ens i de to beholdere, medens temperaturen er højere i saltopløsningen end i vandet, ses af fig. 4, at hvis temperaturen øges i saltopløsningen og sænkes i vandet, vil der opstå en trykdifferens, som vil drive arbejdsgassen fra I til II. Herved afgiver saltopløsningen i I den absorberede vanddamp, som igen kondenserer i II, og saltopløsningen genvinder sine absorberende egenskaber, hvorved varmepumpen oplades. Dette svarer til kurve 6 i fig. 4.

### 10.1. Den periodiske varmepumpe som kompressor og maskine

Ved en starttilstand for varmepumpen i fig. 3 med ventilen mellem beholderne lukket og samme temperatur i de to beholdere, hersker der i de to beholdere forskellige tryk svarende til de to ligevægtskurver 1 og 2 i fig. 4.

Ved at erstatte ventilen med en turbine, ville denne kunne drives af trykforskellen. Trykforskellen ville imidlertid hurtigt udjævnes samtidig med, at temperaturen stiger i I og falder i II, og turbinen vil stoppe. Dette kan forhindres ved at forbinde de to beholdere termisk som vist på fig. 5. De ville herved blive holdt på samme temperatur og trykforskellen ville blive opretholdt. I stedet for at tappe varmeenergi fra systemet kan det levere mekanisk arbejde, begge dele på grund af absorptionsmidlets absorptionsevne [2-5].

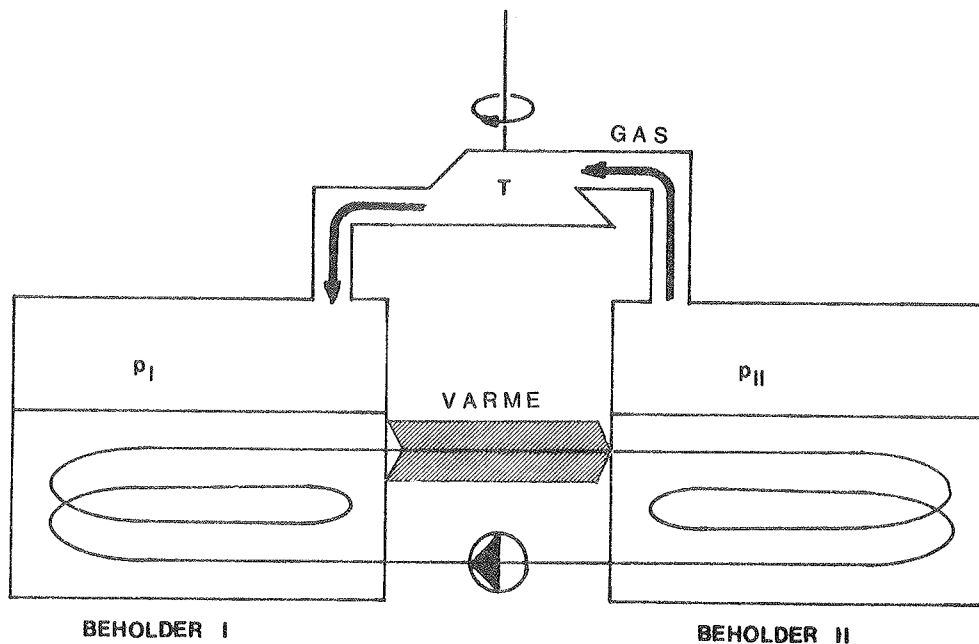


Fig. 5. Den kemiske varmepumpe som kompressor, der trækker en maskine.

For at opretholde temperaturligevegtten, når systemet leverer mekanisk arbejde, går der en varmemstrøm fra I til II. Når saltopløsningen i I har absorberet sin maksimale mængde vanddamp, er systemets energi opbrugt og det må genoplades. Genopladningen kan naturligvis ske ved at tilføre varme til I og varme denne op til over ligevegtstemperaturen, samtidig med at II afkøles ligesom ved genopladningen af den periodiske varmepumpe, men systemet kan også genoplades ved at lade turbinen virke som kompressor og pumpe vanddampen fra I til II. Hele processen vendes, og der vil gå en varmemstrøm fra II til I og systemet vil blive genopladet, ikke ved hjælp af varmeenergi, men med forbrug af mekanisk energi.

Af- og opladningens termodynamiske forløb er vist i  $\ln p-1/T$  diagrammerne fig. 6a og 6b.

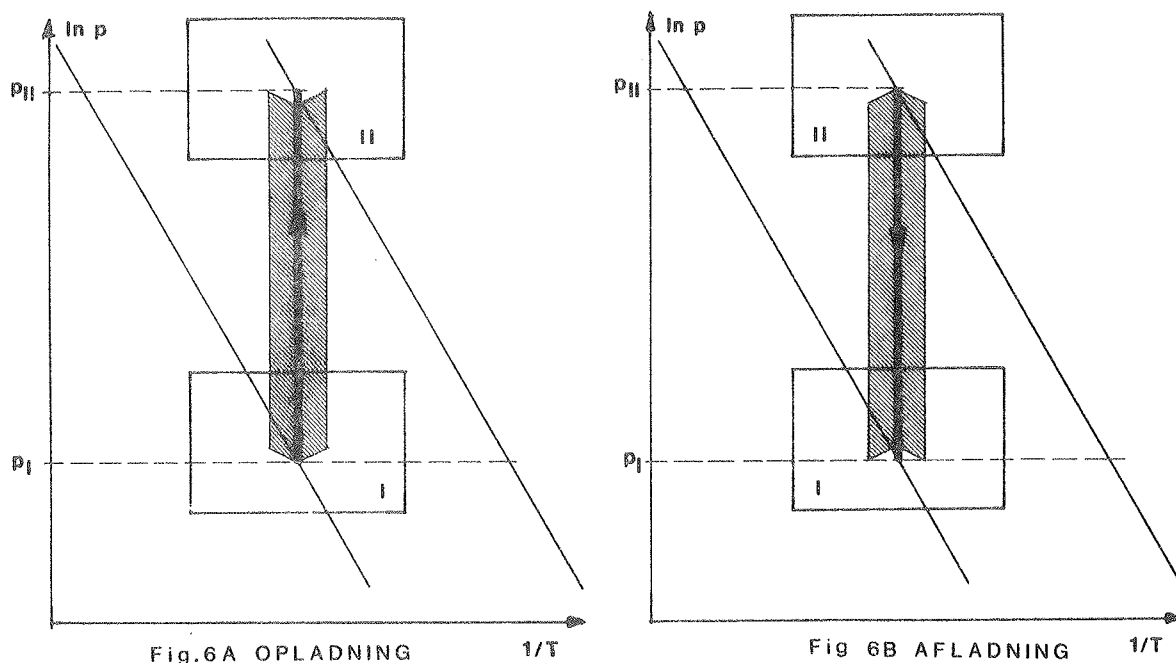


Fig. 6a. og 6b. Op- og afladning af kemisk varmepumpe over h.h.v. en maskine og en kompressor med varmestrømmen mellem beholderne indtegnet som en tyk skraveret pil.

## 10.2. Seriekobling af den periodiske varmepumpe

Den periodiske varmepumpe opererer med to temperaturniveauer. Når det ene temperaturniveau er fastlagt vil det andet være bestemt af dette og af arbejdsparrets to ligevægtskurver. Såfremt den temperaturdifferens, der kan opnås med tilgængelige arbejdspar ikke er tilstrækkelig, kan flere varmepumper sammenkobles som vist i fig. 7, hvor to varmepumper er koblet således, at det første trins absorber IA er termisk koblet og i temperaturligevægt med fordamperdelen IIB i andet trin [6].

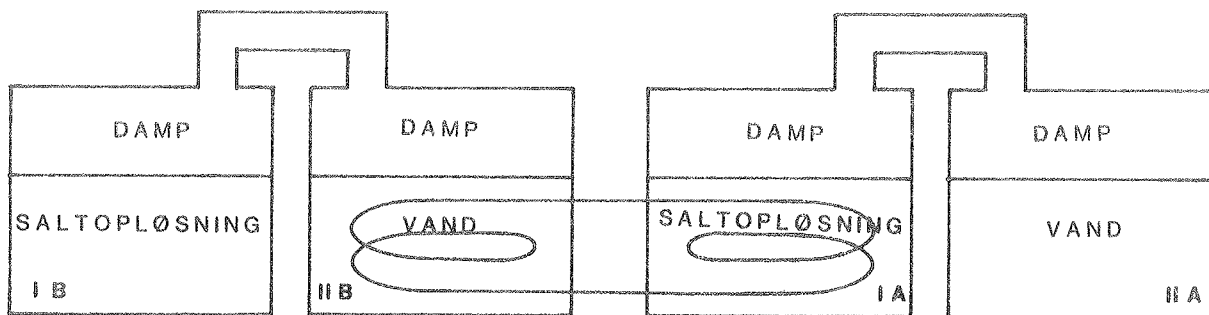


Fig. 7. To-trins periodisk varmepumpe-seriekobling.

Af- og opladningens termodynamiske forløb gennem ligevægtstilstande er vist i  $\ln p-1/T$  diagrammerne fig. 8a og 8b med samme arbejdspår i begge varmepumper. Det er også muligt at lade de to varmepumper have hvert sit arbejdspår. Det er muligt ved en omkobling at oplade de to varmepumper hver for sig og herved udnytte varmekilder ved lavere temperaturer til opladningen end den temperatur, der kan opnås under afladningen ved den i fig. 7 viste seriekobling.

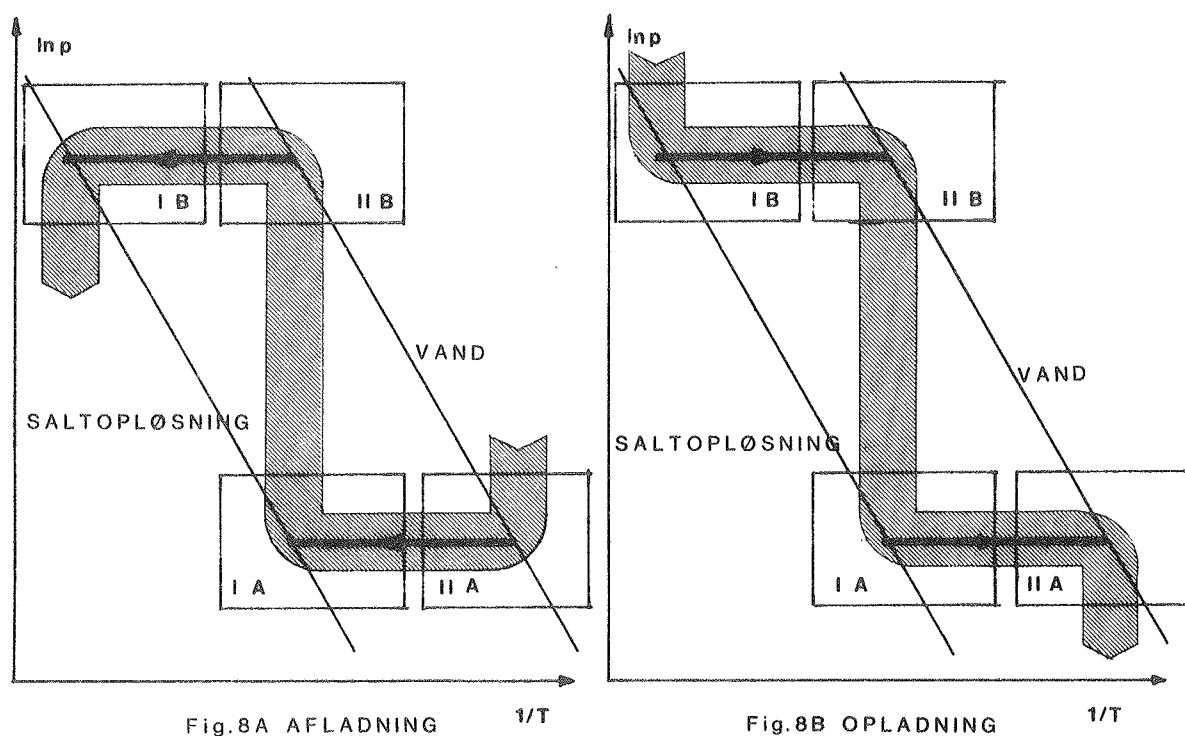


Fig. 8a. og 8b. Varmestrømmene ved op- og afladning af to seriekoblede periodiske varmepumper i  $\ln p$ - $1/T$  diagram.

### 10.3. Energilagring med den periodiske varmepumpe

Ved opladningen af den periodiske varmepumpe oplagrer man energi, som gemmes en kortere eller længere tid [7], [18-19] og som igen anvendes under afladningen, som kan foregå enten ved varmepumpning eller ved produktion af mekanisk energi. Opladningen foregår ved at fordampe vanddamp fra saltopløsningen, og er tilendebragt når denne er helt befriet for absorberet vanddamp.

I varmepumpen på fig. 3 hvor absorberen I og fordamperen II også fungerer som lagerbeholdere for h.h.v. saltopløsning og vand, er energilagringsskapaciteten begrænset af beholderstørrelsen og det valgte arbejdspar's energilagringsskapacitet. En måde at øge energilagringsskapaciteten, er at forøge mængden af absorptionsmiddel og arbejdsmedium ved at have lagringsfaciliteter adskilte fra absorber og fordamper som vist i fig. 9.



lagerbeholdere kan reaktorerne dimensioneres efter en ønsket effekt, medens lagerbeholderne dimensioneres efter den ønskede lagringskapacitet. Der må dog tages hensyn til, at en besparelse skal modregnes med kontroludstyr og pumper til at flytte materialer frem og tilbage mellem reaktorerne og lagerbeholderne.

# 11. DEN KONTINUERLIGE KEMISKE VARMEPUMPE

Ved nogle anvendelsesområder vil det være en fordel med kontinuerlig drift. Dette kan udføres ved at sammenbygge to varmepumper af typen i fig. 3 som vist i fig. 10. I den ene varmepumpe foregår en varmepumpning hvor materialerne aflades, medens materialerne samtidig genoplades i den anden. De to halvdele arbejder ved hvert sit trykniveau, og der skal hele tiden foregå en udveksling af materialer mellem de to systemer.

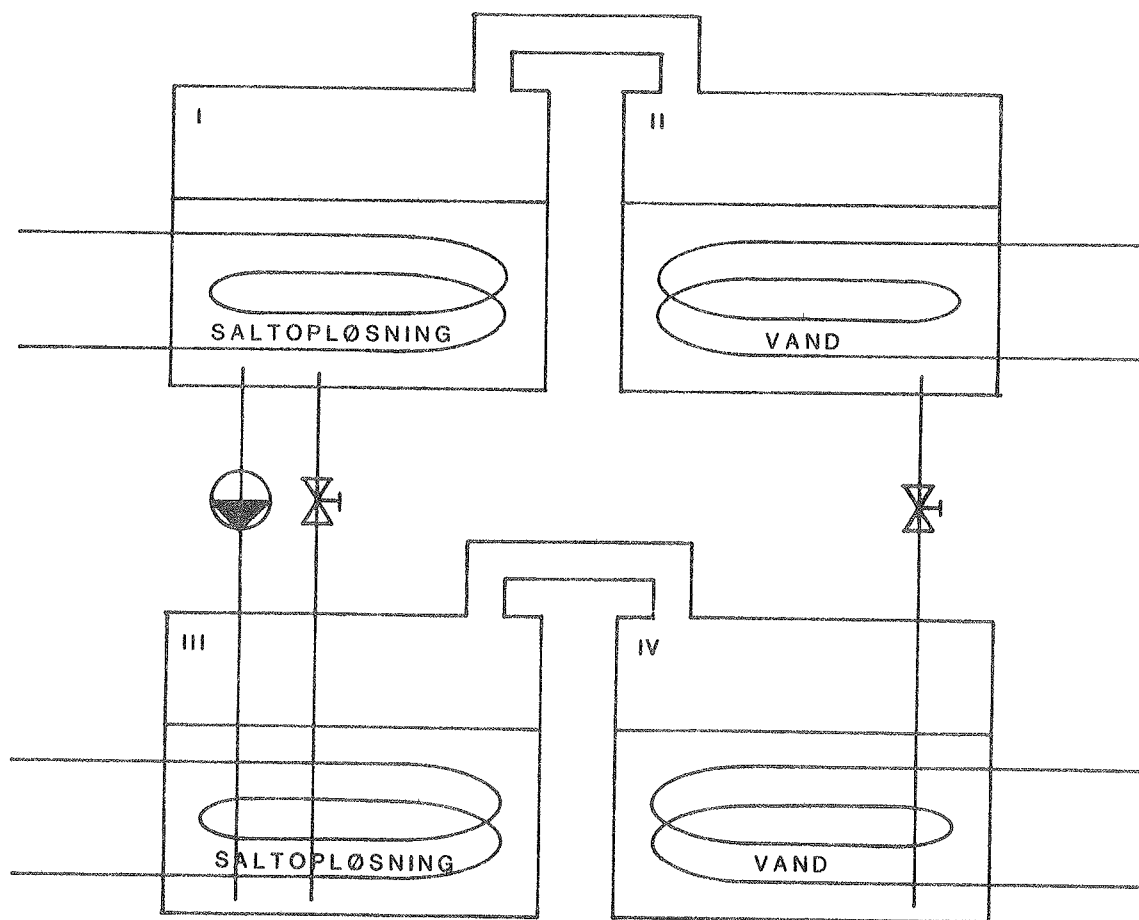


Fig. 10. Kontinuerlig absorptionsvarmepumpe.

De fire beholdere i fig. 10 har hele tiden samme funktion og indrettes hensigtsmæssigt herefter. Gennem drøvleventilen tilføres absorberer I koncentreret saltopløsning fra generatoren III og vanddamp fra fordamperen II. Vanddampen absorberes i saltopløsningen som fortyndes, hvorefter dette pumpes til generatoren III, hvor det opkoncentreres. Den fra den opkoncentrerede saltopløsning uddrevne vanddamp strømmer til kondensatoren IV, hvor det kondenseres og strømmer videre til fordamperen II, hvor det igen bringes til at fordampe.

I beholderne I og II råder et lavt tryk, og i III og IV et højt tryk, svarende til en høj temperatur i III, middeltemperatur i I og IV og en lav temperatur i II.

Generatoren III tilføres ved høj temperatur en varmemængde, der formelt kan deles i et bidrag til at bryde kemiske bindinger mellem saltopløsning og vand, og dels i et bidrag til at bringe vandet på dampform, fordampningsvarmen. Ved dampens transport til og fortætning i kondensatoren IV frigøres fordampningsvarmen som fortætningsvarme ved en lavere temperatur. Denne varmemængde skal fraføres IV. For igen at fordampe vandet, skal den samme varmemængde tilføres fordamperen II, men ved en endnu lavere temperatur svarende til det lavere tryk i beholderne I og II.

Ved absorptionen i absorberer I frigøres en varmemængde svarende til summen af vandets fortætningsvarme og varmen fra bindingsreaktionen mellem vand og saltopløsning. Denne varmemængde skal fraføres I ved et temperaturniveau mellem dem der råder i II og III. Processens termodynamiske forløb er afbildet i  $\ln p - 1/T$  diagrammet fig. 11, hvor også varmemestrømmene til og fra beholderne er indtegnede. Processen tænkes at forløbe gennem ligevægtstilstande.

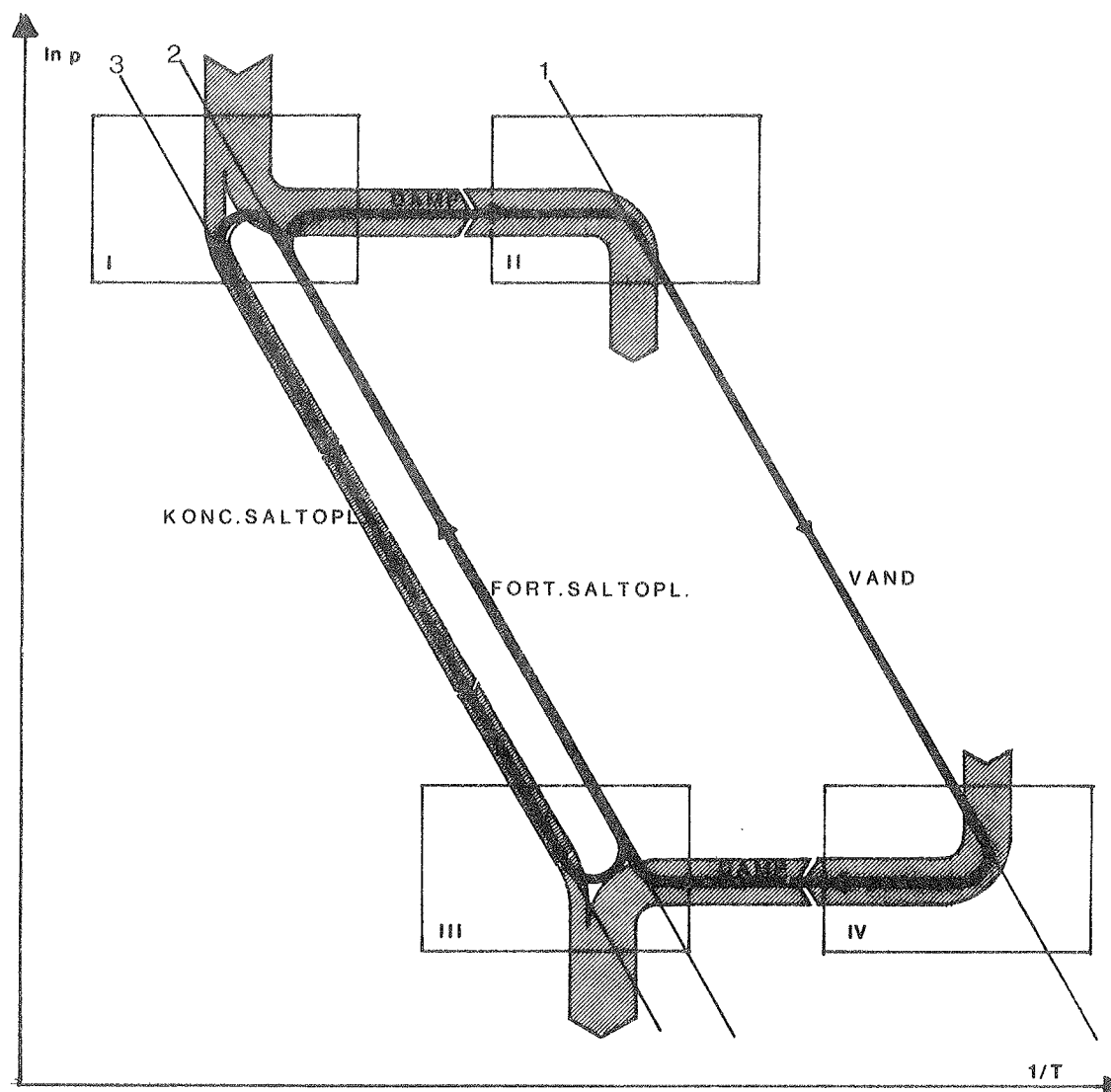


Fig. 11.  $\ln p$ - $1/T$  diagram over processen i en kontinuert absorptionsvarmepumpe. Linierne 1, 2 og 3 er ligevægtskurver mellem damp og hhv. vand, fortyndet og koncentreret saltopløsning. Energistrømme er indtegnede.

#### 11.1. Den kontinuerlige varmepumpe som kompressor og maskine

Ved at se på den kontinuerlige varmepumpe i fig. 10 kan den deles i en varmeside bestående af I og III og en kuldeside bestående af II og IV.

De to sider kan som vist i fig. 12 tænkes erstattet af h.h.v. en kompressor og en maskine, hvor varmedelen I-II kan drive dampmaskinen M [14] [15], medens kuldedelen II-IV kan drives af en kompressor K.

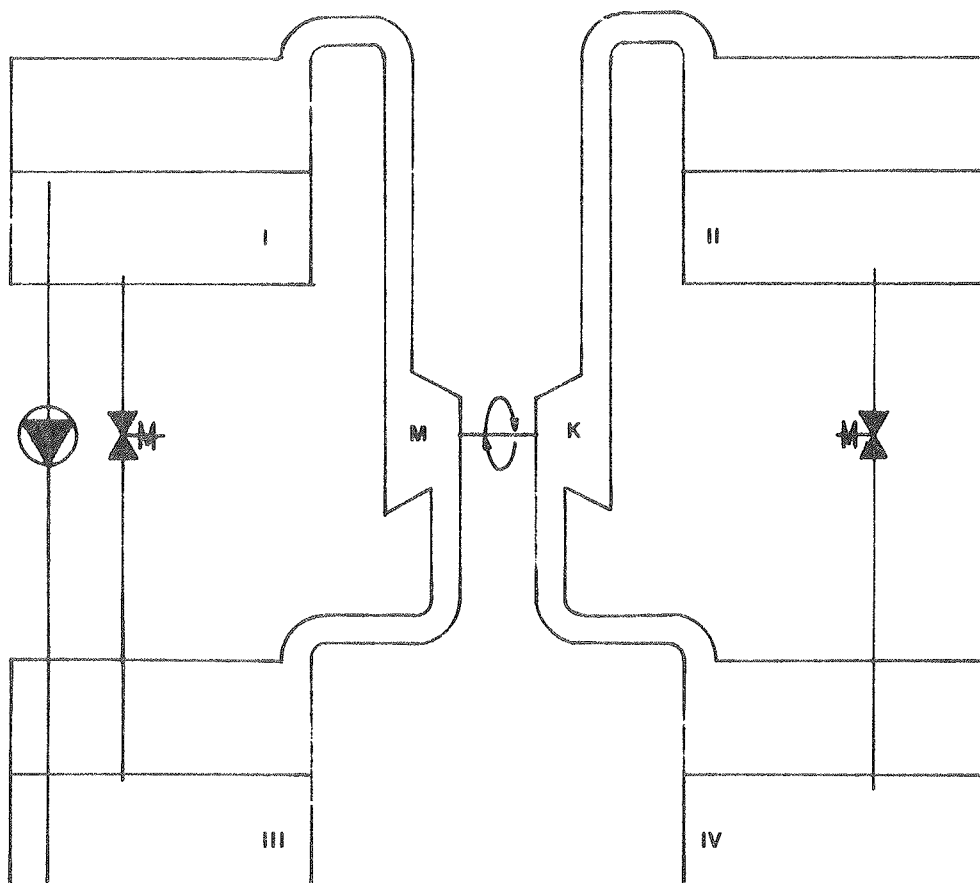


Fig. 12. Absorptionsvarmepumpen som kompressor og maskine.

Ved ideale forhold er maskinens ydelse og kompressorens forbrug lige store og maskinen kan derfor drive kompressoren via en mekanisk forbindelse. Kuldesiden kan derfor erstattes af en dampmaskine og varmesiden af en kompressor, hvilket sidste også er princippet i moderne kompressorkøleanlæg.

## 11.2. Flertrinssystemer

Ved valget af arbejdspar, d.v.s. det kemiske system af saltet til saltopløsningen, pålægger man sig restriktioner med hensyn til hvilket tryk- og temperaturområde der kan arbejdes i, bestemt af arbejdsparrets tryk- og temperaturligevægtskurver og termodynamiske eksistensområde.

Da varmepumpens temperaturniveauer i praksis fastlægges ud fra tilgængelige varmereservoirer og anvendelsesformål, må varmepumper ofte skræddersys til bestemte formål.

En mulighed for systemløsninger er en sammenkobling af flere trin i en varmepumpe [6] som f.eks. vist i fig. 13, hvor regenereringen er opbygget i to trin.

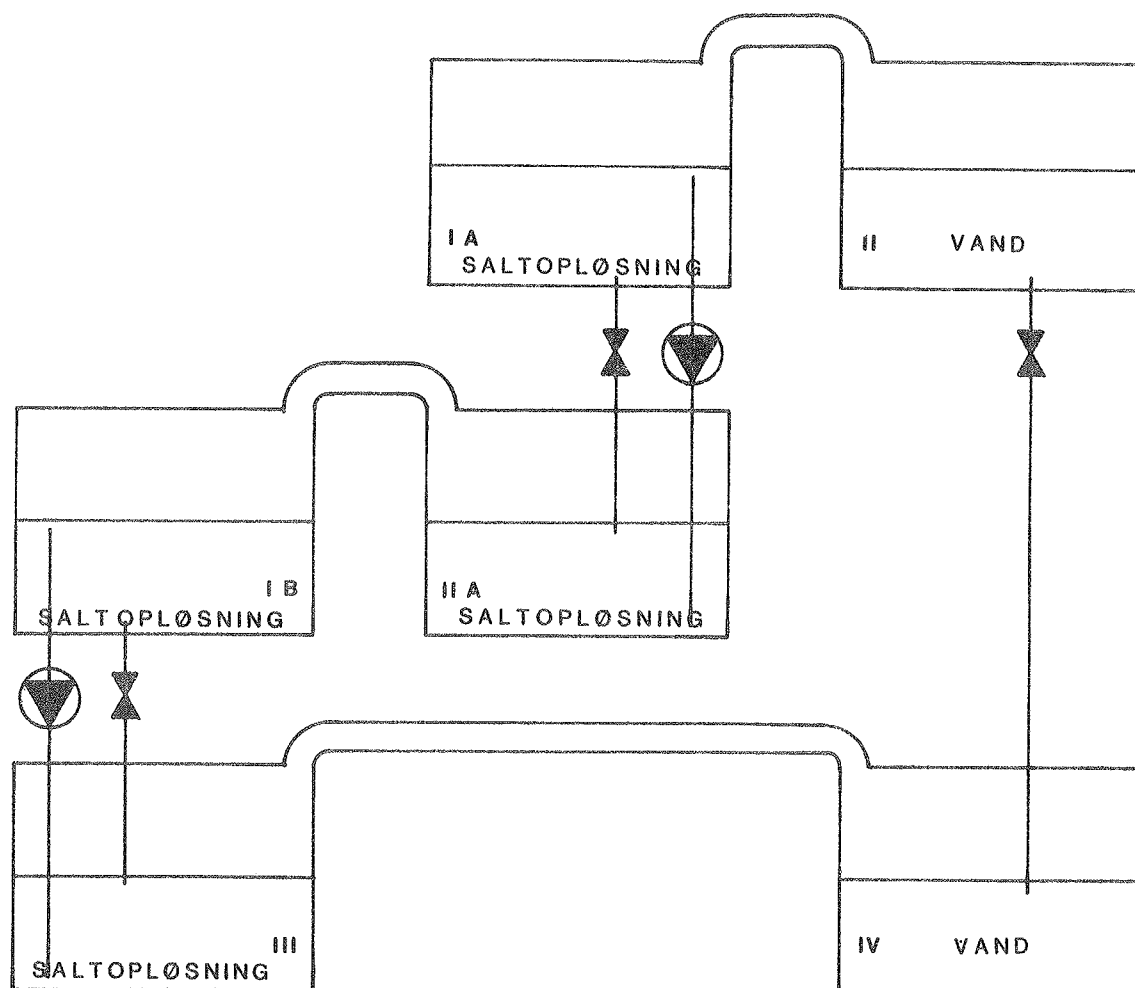


Fig. 13. Kontinuerlig varmepumpe med 2-trins regenerering.

Arbejdsmediet i varmepumpen fig. 13 er vanddamp i alle 6 beholdere, medens saltopløsningen er forskelligt i 1. og 2. trin, der h.h.v. består af IA-IIA og IB-III. Der er således to arbejdspar med vanddamp som det fælles arbejdsmedium, hvilket gør at der i et  $\ln p$ - $1/T$  diagram er 3 ligevægtskurver som vist i fig. 14, hvor de termodynamiske ligevægte for varmepumpen i fig. 13 er afbildede.

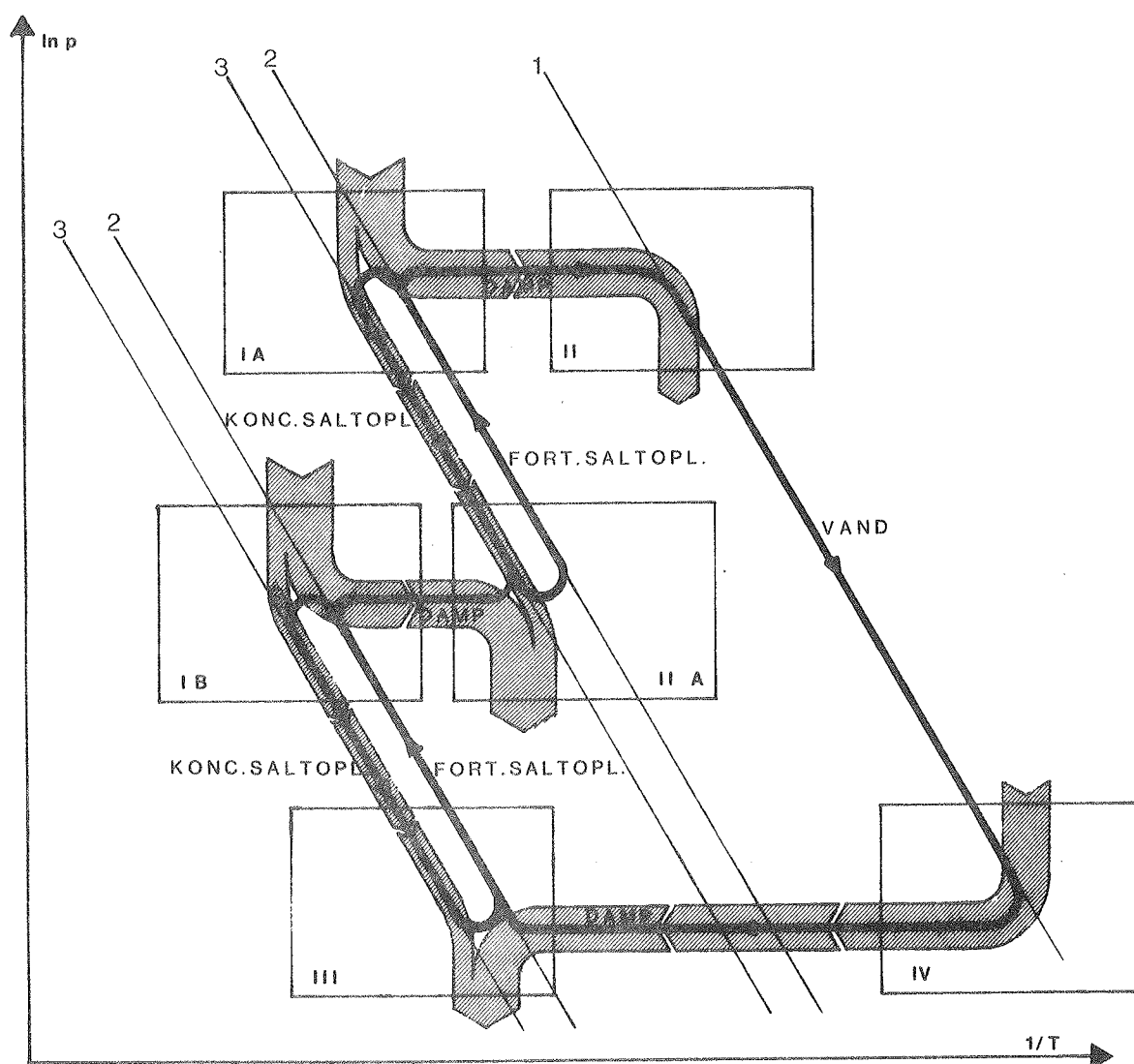


Fig. 14. Termodynamisk repræsentation i  $\ln p$ - $1/T$  diagram af arbejdsprocessen i en kontinuerlig virkende absorptionsvarmepumpe m. 2-trins regenerering. Varmeflow er vist som skraverede tykke pile.

### 11.3. Selvcirkulerende kontinuerlig absorptionsvarmepumpe

I den på fig. 10 viste kontinuerlige absorptionsvarmepumpe er vist en mekanisk pumpning af det afladte absorptionsmedium fra det lave tryk i absorberen til det højere tryk i generatoren.

Trykforskellene i de to dele kan også udlignes enten hydrostatisk [8-9] eller ved i den ene halvdel af systemet at tilsætte en inert gas så totaltrykket øges [10], [11]. Herved er det muligt at gøre anlægget selvcirkulerende ved at spille på de vægtfyldeforskelle der opstår på grund af temperatur- og koncentrationsforskelle, hvilket med held er udført ved tilsætning af hydrogen som inert gas.

### 11.4. Den omvendte kontinuerlige varmepumpe

Det er muligt at vende arbejdsgangen i den kontinuerlige varmepumpe som vist i fig. 15.

I modsætning til varmepumpen i fig. 10 arbejder regenereringsdelen III og IV ved et lavere temperatur- og trykniveau end afladningsdelen. Fordamperen og generatoren tilføres varme ved middeltemperatur, kondensatoren fraføres varme ved lav temperatur og absorberen fraføres varme ved høj temperatur [12-13].

De termodynamiske ligevægtstilstande er vist i fig. 16. Det bemærkes, at eftersom trykniveauet i I-II er højere end i III-IV skal den opkoncentrerede saltopløsning pumpes fra generatoren til absorberen og vandet skal pumpes fra kondensator til fordamper.

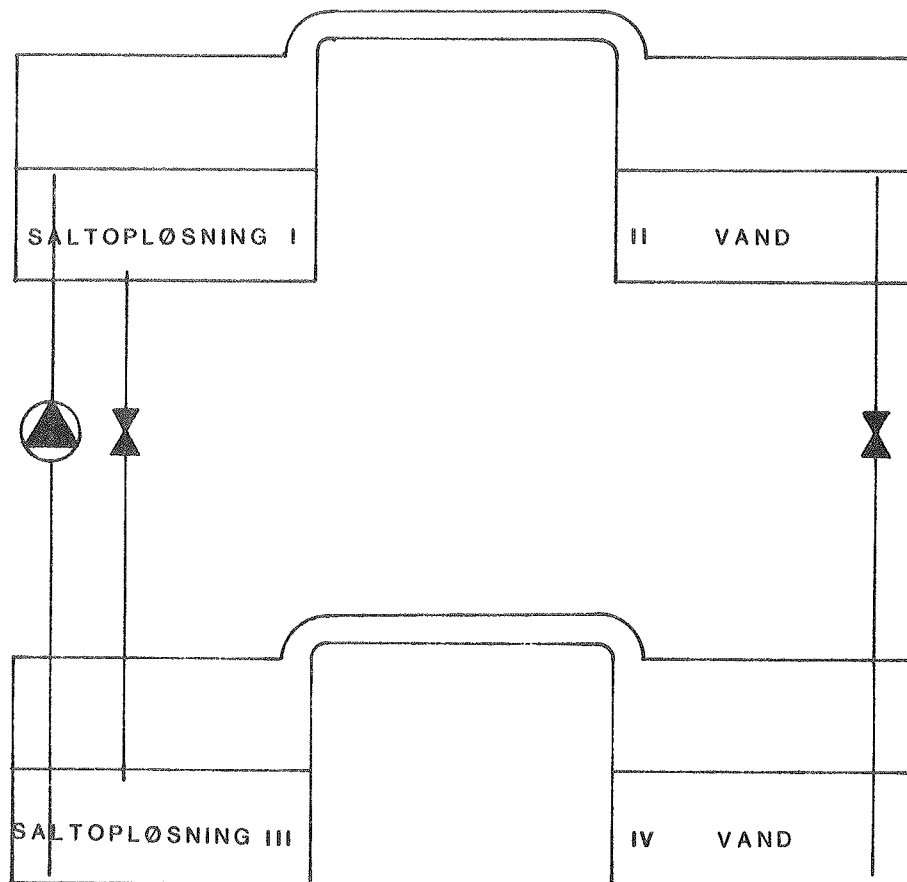


Fig. 15. Den omvendte kontinuerlige varmepumpe.

Arrangementet i fig. 15 kan, afhængig af de valgte temperatur-niveauer, enten omdanne spildvarme ved lav temperatur til nyttig varme ved højere temperatur, eller til at forbedre effektiviteten i køleanlæg.

Til temperaturforøgelse af spildvarme skal der dels være rigelig tilgængelig varme ved mellemtemperatur som tilføres generator og fordamper, dels et lavtemperaturdræn til køling af kondensatoren, hvorved varme ved forhøjet temperatur kan udtages fra absorberen. Det bemærkes at generator og fordam-

per tilføres den dobbelte varmemængde af hvad der kan fraføres af nyttig varme ved absorberen.

På lignende måde kan den omvendte kontinuerlige varmepumpe bruges til at øge køleeffekten. Der skal dog hertil være et varmereservoir ved fornøden lav temperatur [16].

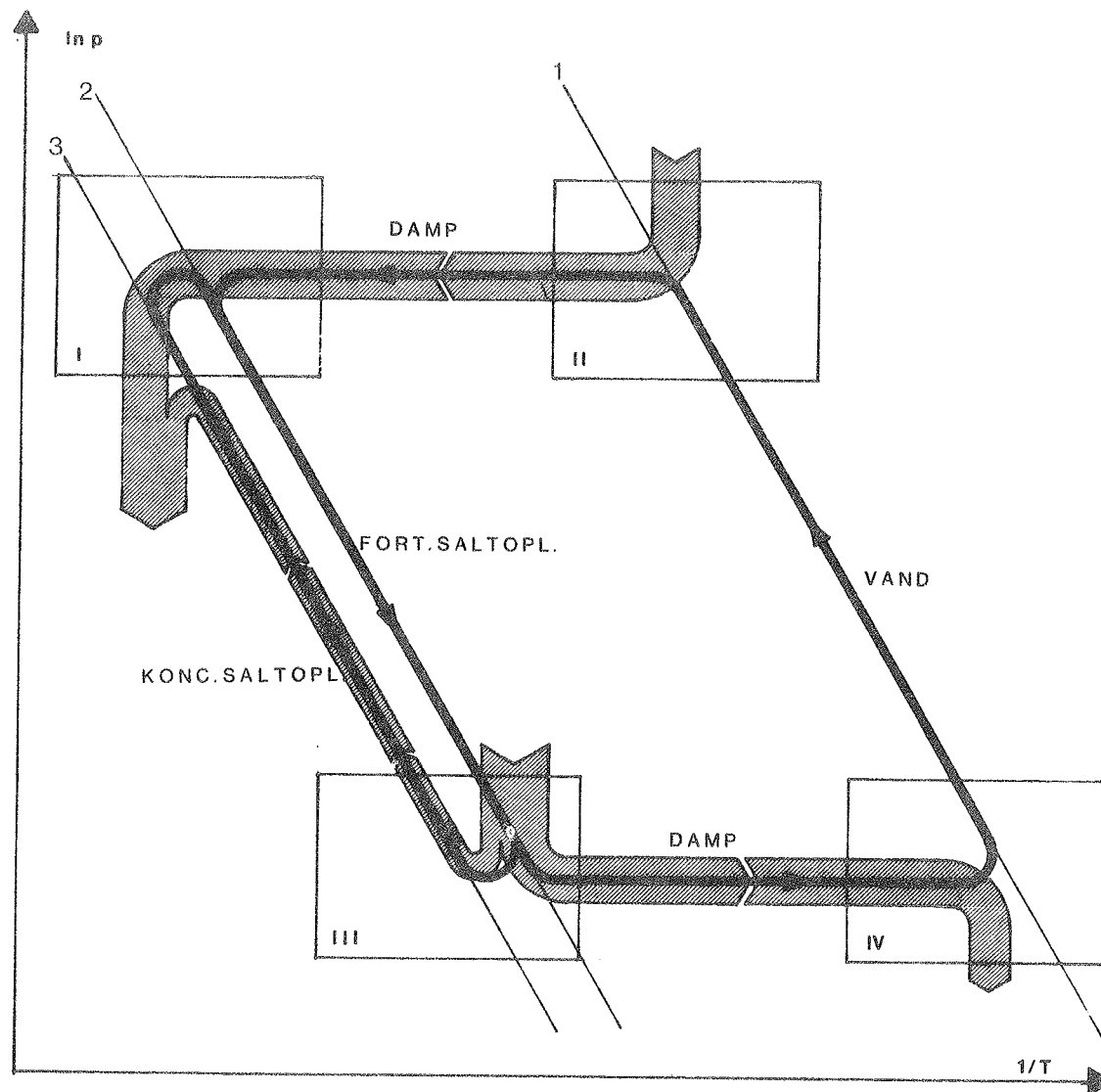


Fig. 16.  $\ln p-1/T$  diagram over arbejdsprocessen i en omvendt kontinuerlig varmepumpe med indtegnede varmestrømme.

## 12. APPARATUR

Selve varmepumpens udformning og valg af konstruktionsmaterialer vil være bestemt af hvilket arbejdspar der vælges.

Absorptionsprocessen skal, for at foregå med rimelig hastighed, foregå i en beholder, der er evakueret for fremmede luftarter.

Det vil i praksis betyde, at beholderne skal være fuldstændigt lufttætte og i stand til at modstå tryk eller undertryk svarende til trykket ved den valgte arbejdstemperatur. Materialevalget skal desuden være modstandsdygtigt over for den valgte saltopløsning og der skal sikres en udformning, der tilsikrer høj reaktionshastighed og god varme til- og fraførsel.

Inden for disse rammer kan varmepumpen så udformes som et lukket eller åbent system. Det vil sige, om den er i stand til at udveksle stof med omgivelserne eller ej.

### 12.1. Lukkede systemer

Ved lukkede systemer skal varmepumpen være i stand til at indeholde al saltopløsningen og vandet. Fuldstændigt lukkede systemer ses i praksis kun hvor det drejer sig om en kontinuert proces med samtidig op- og afladning [17].

Derimod ses halvlukkede systemer ved nogle periodisk virkende varmepumper, som f.eks. det svenske TEPIDUS-projekt [18-19]. TEPIDUS-systemet udnytter at vanddamp optages som krystalvand i krystallinsk natriumsulfid under varmeudvikling. Systemet udnyttes til sæsonvarmelagringsformål.

At systemet er halvlukket vil i dette tilfælde sige, at den ene del af arbejdsparret - absorptionsmidlet - konstant er indeholdt i varmepumpen, medens den anden del af arbejdsparret

- vand - ikke er det. Grunden hertil er, at natriumsulfiden - som er fast - ikke lader sig transportere ind og ud af systemet, når dette skal være lufttæt og under vacuum. Arbejdsgassen, som her er vand, er der ingen grund til at ofre dyrt vacuumtæt beholdervolumen på, det kan pumpes ud og smides væk, idet man når som helst kan lukke nyt vand ind fra vandhanen. Det må konkluderes, at lukkede systemer er bedst egnede til kontinuerlige processer, hvor mængden af saltopløsning og vand er begrænset, da der hele tiden sker en regenerering af disse. Lukkede systemer giver derimod større valgfrihed af arbejdspar, blot absorptionsmidlet er flydende, så det lader sig transportere inden for varmepumpens forskellige kamre.

## 12.2. Åbne systemer

Ved åbne systemer kan både saltopløsning og vand til- og fraføres varmepumpen. Dette vil være fordelagtigt i forbindelse med varmepumpevarmelagre, idet der i disse skal konverteres større mængder af saltopløsning mellem opladet og afladet form. De op- og afladede materialer til- og fraføres da varmepumpen i takt med forbruget og kan i mellemtiden oplagres i specielle beholdere. Fordelen ligger i, at disse specielle lagerbeholdere kan udføres simplere end hvis de var en integreret del af varmepumpen.

Et eksempel på et sådant åbent system er vandoptagelse i koncentreret svovlsyre [20][21], hvor svovlsyren er absorptionsmediet og vand/vanddamp er arbejdsmediet.

En komplikation ved åbne systemer er til- og fraførsel af vand og saltopløsning til reaktionsbeholderne. For "Direct contact condensers" [22] er målt drastiske fald i kondensationshastigheden ved tilstedeværelsen af blot 1% ureaktiv gas, og et lignende forhold vil gøre sig gældende ved varmepumpning. Ved tilførsel af vand og saltopløsning fra trykløse lagertanke til reaktionsbeholderne vil der være opløst atmosfærisk luft heri. Dette vil koge af når vandet eller saltopløsningen bringes

under lavt tryk og vil herved bringe stadig stigende mængder luft ind i systemet, der for at virke optimalt, skal være fri herfor. En løsning til at undgå dette, vil være at strippe luften af i specielle stripbeholdere, inden vand eller saltopløsning ledes ind i varmepumpen.

### 12.3. Den arbejdende varmepumpe

Ligevægtsforholdene i varmepumpen, når trykket er ens i de to kamre, kan aflæses på et diagram med damptrykskurverne over vand og saltopløsning. Det man herved får oplysning om, er temperaturen i det ene kammer, når temperaturen i det andet er kendt. Det vil som regel være vandets temperatur, der er fastlagt på forhånd, da denne er bestemt af temperaturen i et tilgængeligt varmereservoir.

Denne ligevægtstilstand optræder imidlertid kun, når der ingen dampoverførsel er mellem de to kamre, nemlig når varmepumpen "går i tomgang".

Når varmepumpen arbejder skal temperaturen i de to kamre være h.h.v. højere og lavere end ligevægtstemperaturerne for at levere en drivende kraft til varmepumpningen eller opladningen.

Ved fordampning skal en portion vædske afkøles fra overtemperaturen til ligevægtstemperaturen og herved afgive sin varme til brug ved fordampningen, og omvendt ved fortætningen (absorptionen).

Det er af interesse, at afvigelsen fra ligevægtstemperaturen er mindst mulig, idet man ellers ved varmepumpningen ville få varme af en væsentlig lavere temperatur, end den der skulle bruges ved opladningen.

For at fordampe en given vandmængde, skal der bruges en bestemt varmemængde, som leveres ved at afkøle en mængde vædske,

enten en lille afkøling af en stor vædskemængde eller en stor afkøling af en lille vædskemængde. Da der skal arbejdes så tæt på ligevægtstemperaturen som muligt, er der kun en lille temperaturdifferens tilgængelig, og der skal herved afkøles så stor vædskemængde som muligt for at få størst mulig dampproduktion, og tilsvarende for fortætningsprocessen. For at få størst mulig mængde vædske til hurtigst muligt at antage ligevægtstemperaturen, må der skabes en stor vædskeoverflade, hvor fordampningen/fortætningen kan finde sted. Udvekslingen af stof mellem damp- og vædskefase sker på grænsefladen mellem gas og vædske, og det er ligeledes her afkølingen og opvarmningen ved h.h.v. fordampning og kondensation finder sted.

Den store overflade kan skabes ved at cirkulere vædsken gennem en absorptionskolonne, enten en pakket kolonne eller en kolonne med faldende dråber i modstrøm.

Ved den pakkede kolonne vil der opstå et tryktab mellem bunden og toppen af kolonnen, hvilket vil gå ud over kravet om at arbejde så tæt på ligevægtstemperaturen som muligt. I dråbekolonnen skal der bruges større pumpeenergi for at overvinde tryktabet i forstøvningsdysen, hvilket skal leveres i form af højkvalitativ mekanisk energi. Begge løsninger kan dog bringes til at arbejde rimeligt favorabelt.

For at bringe dampen til at strømme fra det ene kammer til det andet, skal der være en trykdifferens mellem de to kamre. Ved at se på diagrammet med de relevante damptrykskurver, kan man se, at denne trykdifferens bevirker, at ligevægtstemperaturerne i de to kamre forrykkes i overensstemmelse med trykkene. Ligevægtstemperaturerne ændres herved fra de ligevægtstemperaturer, der herskede ved "tomgangen" til nogle nye, og disse nye ligevægtstemperaturer er forrykkede i samme uheldige retning som den, der skal til for at skabe temperaturdifferencen til fordampning og fortætning.

For at få varmepumpen til at arbejde så tæt ved "tomgangsligevægtstemperaturen" som muligt skal følgende iagttages:

- 1) Mindst muligt tryktab mellem de steder, hvor fordampning og fortætning finder sted.
- 2) Vædsken skal have mindst mulig temperaturforskel fra den herskende ligevægtstemperatur.
- 3) Stor vædskeoverflade for at sikre størst mulig masseudveksling mellem damp- og vædskefase.

#### 12.4. Energilagring med varmepumpen

Ved varmepumpningen fortyndes saltopløsningen af det fortættede vand, og ved regenereringen opkoncentreres saltopløsningen ved at vandet fordamper herfra. Denne koncentrationsændring bevirker, at ligevægtstemperaturen ændres, da damptrykskurven ændres med koncentrationen. Det bevirker i tilfældet med varmepumpning, at ligevægtstemperaturen bliver mindre og mindre for til sidst at være uanvendelig, og for regenereringen at ligevægtstemperaturen øges til der opstår mætning i saltopløsningen, hvorved der vil ske udfældning og tilstopning med saltkrystaller.

For at forebygge dette, må saltopløsningen kontinuerlig udskiftes med ny af rette koncentration. Dette sker med saltopløsning fra en separat lagertank. Opløsningen i lagertanken er i ligevægt med faste saltkrystaller, hvilket sikrer den konstante koncentration. Fortyndet saltopløsning fra varmepumpningsprocessen vil, når det ledes ud i lagertanken, opløse noget af det krystallinske salt og herved igen kunne anvendes, medens koncentreret opløsning fra regenerationsprocessen ved afkølingen i lagertanken vil blive overmættet og herved udfælde krystallinsk salt. Energilageret manifesterer sig rent fysisk som en større eller mindre mængde krystallinsk salt i lagerbeholderen.

Ved udveksling af saltopløsning mellem varmepumpe og lagerbeholder vil saltopløsningen fra varmepumpen være varm, medens

den fra lageret vil være kold. For ikke at køle varmepumpen unødigt, må der indføres en varmeveksler efter modstrømsprincippet, f.eks. en rørvarmeveksler. Denne skal netop være så effektiv, at den koncentrerede saltopløsning fra regenereringsprocessen ikke bliver overmættet ved afkølingen, hvilket først skal ske i selve lagerbeholderen, for at der ikke skal ske tilstopninger med udkrystalliseret salt i rørsystemerne.

Ved denne grad af afkøling vil den fortyndede saltopløsning fra varmepumpeprocessen også have en overtemperatur, når den når lagerbeholderen, hvorved der tilsikres en lettere opløsning af saltet heri.

Saltopløsningen fra lagerbeholderen vil have opløst atmosfærisk luft i sig, hvilket vil koge af, når den bringes under vacuum. Denne luft skal fjernes inden saltopløsningen når varmepumpen, idet den ellers vil hæmme reaktionshastigheden heri.

Det vil derfor være nødvendigt at indskyde en strip-tank mellem lagerbeholder og varmepumpe. Dette er blot en beholder, hvor saltopløsningen bringes under vacuum, hvorved den afgiver den opløste luft, som så med passende intervaller kan fjernes fra stripbeholderen.

Da der er atmosfæretryk i lagerbeholderen og undertryk i varmepumpen, skal saltopløsningen pumpes fra varmepumpen til lagerbeholderen, medens den på grund af trykket udenfor af sig selv vil strømme den modsatte vej. Pumpen, der skal pumpe saltopløsningen fra varmepumpen til lagerbeholder, skal kunne overvinde trykforskellen og desuden være vacuumtæt. En mekanisk sammenkoblet hydraulikmotor og -pumpe vil udnytte trykket, der driver saltopløsningen ind i varmepumpen, til at drive hydraulikmotoren. Denne vil, da den er mekanisk koblet til pumpen, drive denne med samme hastighed, hvorved mængden af ind- og udstrømmende vædske er tilnærmelsesvis lige store. Den nødvendige forskel mellem mængderne i ind- og udstrømmende

saltopløsning kan reguleres ved indstilling af pumpe- og motorvolumenet. Pumpen må endvidere være forsynet med en regulerbar motor for at kompensere for lækstrømme og friktionstab.

### 13. ABSORPTIONSMIDLET

Ved valg af absorptionsmiddel til en kemisk varmepumpe er der flere krav der i videst muligt omfang skal tilgodeses. De vigtigste er:

1. Stor temperaturforskel mellem den kolde og den varme side,
2. Konstant temperaturforskel,
3. Stor energitæthed i den overførte arbejdsgas,
4. Gode varme- og massetransportegenskaber,
5. Billige kemikalier,
6. Mekanisk og kemisk stabile kemikalier,
7. Mulighed for anvendelse af kendt og simpel teknologi,
8. Ikke korrosive kemikalier,
9. Miljøhensyn.

Da udbuddet af kemiske forbindelser er begrænset til hvad naturen og det periodiske system kan tilbyde, vil valget af materiale medføre et kompromis mellem ønskede og naturligt forekommende stofegenskaber.

#### 13.1. Vandige saltopløsninger

Ved valg af vandige saltopløsninger som absorptionsmiddel og ved at holde saltkoncentrationen konstant med stofudveksling mellem varmepumpen og en separat lagerbeholder satses primært på kravene 2, 3, 4, 6 og 7.

Saltopløsninger af samme salt men af forskellig koncentration har forskellige ligevægtsdamptrykskurver som vist på fig. 17 for lithiumbromid. Det ses at jo større koncentrationer, jo højere ligger kogepunktet, hvilket både gælder det normale kogepunkt ved atmosfæretryk og også det sænkede kogepunkt ved et lavere tryk. Temperaturforhøjelsen mellem varmepumpens varme og kolde side er differencen mellem de temperaturer der

korresponderer til et punkt på hver af kurverne over h.h.v. vands damptryk og saltopløsningens damptryk, hvor disse skæres af en vandret linie svarende til trykket, der hersker i varmepumpen. Det bemærkes, at temperaturdifferencen ikke er konstant, men afhængig af arbejdstrykket svarende til at damptrykskurverne er lineære med hensyn til  $1/T$  og ikke til  $T$ .

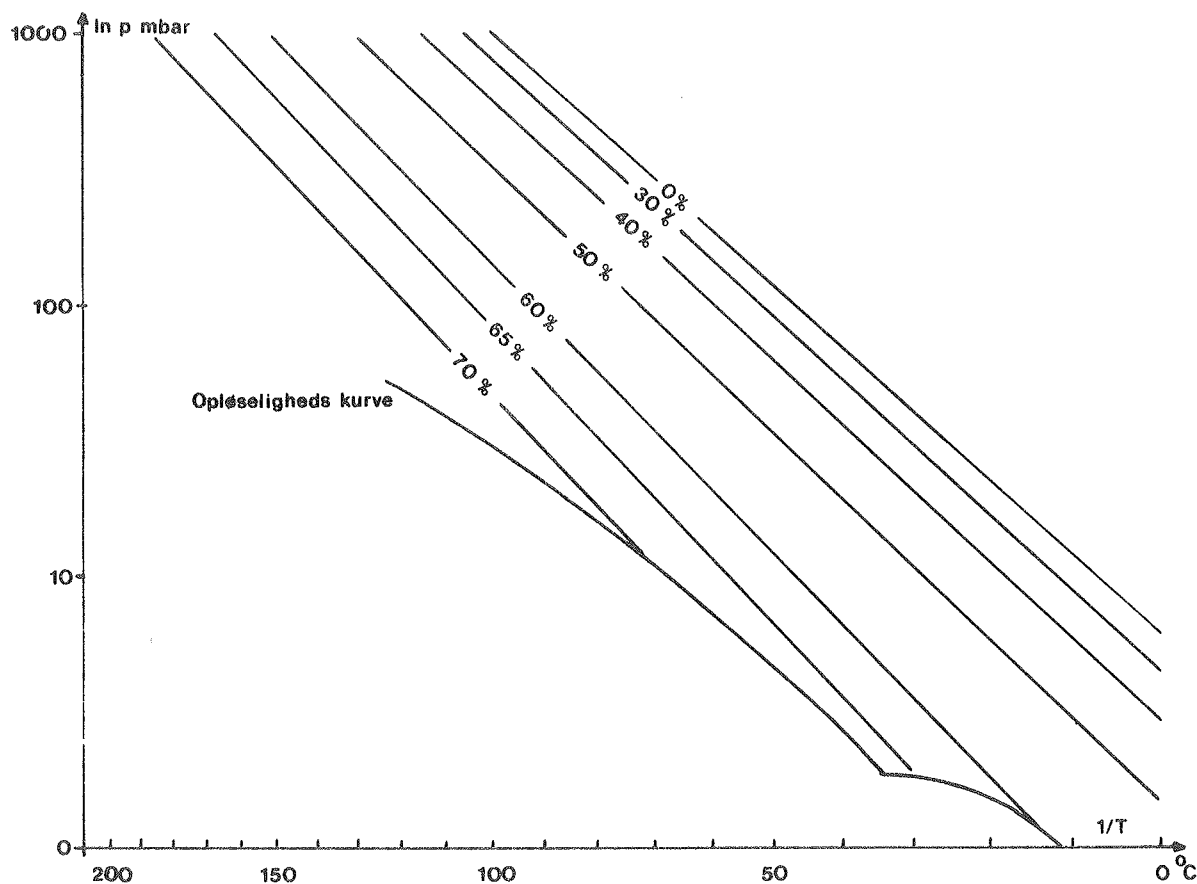


Fig. 17. Ligevægtdamptrykskurven for vandige lithiumbromidopløsninger i et  $\ln p$ - $1/T$  diagram.

Ved at bruge vanddamp som arbejdsgas opnås stor energitæthed i den overførte arbejdsgas, idet den energiforbrugende/energigivende proces er fordampningen/fortætningen af vanddamp. Ved denne proces er reaktionsenergien ca. 2470 kJ/kg, hvilket er nær det største der forekommer ved faseomdannelse og af samme størrelsesorden som reaktionsvarmen ved egentlige kemiske reaktioner.

Ved absorption af vanddamp i absorptionsmidler forekommer endnu større reaktionsenergier end ved ren kondensation, idet absorptionsvarmen kan tænkes delt i kondensationsvarme og hydratiseringsvarme, hvor den sidste hidrører fra reaktionen mellem vand og absorptionsmiddel. Hydratiseringsvarmen kan opstå både ved vands reaktion med faste og flydende stoffer. Velkendte eksempler er vands reaktion med fast natriumhydroxid og med flydende koncentreret svovlsyre, begge processer ledsages af voldsom varmeudvikling. Ved hovedsageligt at satse på fortætningsvarmen og i mindre eller ringe grad på hydratiseringsvarmen nedsættes varmeudviklingen pr. kg. vand med denne sidste. Hydratiseringsvarmen udgør imidlertid typisk kun ca. 30% af den totale udviklede varme idet fortætningen leverer langt det største bidrag og der opnås herved langt større spillerum for valg af absorptionsmateriale. Dette vil have betydning ved at varmelagringskapaciteten nedsættes med en tilsvarende procent, men effektiviteten i form af forholdet mellem lagret og genvunden varme vil ikke ændres. Derimod opnås fordele ved at kunne vælge absorptionsmidler, hvor de øvrige krav i større grad kan tilgodeses. Dette vil først og fremmest være gode varme- og massetransportegenskaber som er essentielle for reaktionshastigheden i varmepumpen. Disse egenskaber vil kunne udnyttes med simple midler inden for rammerne af kendt teknologi.

### 13.2. Grundlag for valg af salt

Fordelene i form af stor energitæthed, konstant temperaturforskkel, anvendelse af simpel og kendt teknologi og gode varme og massetransportegenskaber er generelle for saltopløsninger. Derimod er der store forskelle i pris, opnåelig temperaturforskkel, korrosionsmæssige forhold og miljøegenskaber på forskellige salte.

Kravet om høj temperaturforskkel er absolut for at et salt kan anvendes til varmepumpningsformål, medens pris, miljø- og korrosionsegenskaber kan gøres til genstand for diskussion

afhængig af de nærmere omstændigheder under hvilke varmepumpen skal anvendes.

En første udvælgelse af egnede salte vil derfor afhænge af hvilke, der ved varmepumpning vil kunne levere en tilstrækkelig stor temperaturdifferens. Damptrykskurverne i fig. 4 og fig. 17 viser en lineær afhængighed mellem  $\ln p$  og  $1/T$  svarende til Clausius-Clapeyrons ligning for damp i ligevægt med kondenseret fase:

$$\ln p = \Delta H/RT$$

hvor  $\Delta H$  er enthalpiændringen ved faseovergangen, i tilfældet med saltopløsning-damp er  $\Delta H$  fordampningsvarme + fortyndingsvarme for den aktuelle temperatur og saltopløsning. Den lineære afhængighed forudsætter at  $\Delta H$  er konstant inden for temperaturintervallet, hvilket den med god tilnærmelse kan regnes for. (I intervallet  $0^{\circ}\text{C}$ – $100^{\circ}\text{C}$  ændrer vands fordampningsvarme sig 10%).

Af fig. 17 ses, at kogepunktet ved 1013 mbar stiger for opløsninger med stigende koncentration. Omvendt kan ses, at for en fastholdt temperatur falder damptrykket med stigende koncentration. Tabelværker er ofte indrettet, så de for forskellige saltopløsninger angiver damptryksformindskelsen ved  $0^{\circ}\text{C}$  og  $100^{\circ}\text{C}$ . De saltopløsninger, der har størst damptryksformindskelse, har også størst kogepunktsforhøjelse. Ligevægtstemperaturen for disse saltopløsninger afviger, for et givet tryk, mest fra rent vands.

Forudsætningen for at opretholde en konstant temperaturforskel i varmepumpen, er at saltopløsningens temperatur holdes konstant. Dette sker ved at saltopløsningen i lagerbeholderen er i ligevægt med fast salt, og det er derfor temperaturen i lagerbeholderen i forbindelse med saltets temperaturopløselighedsevne der bestemmer koncentrationen af saltopløsningen.

Saltes temperaturafhængige opløselighed kan aflæses i ligevægtsdiagrammer over pågældende salts ligevægtsforhold med vand, hvoraf nogle er afbildet i appendix A.

For saltopløsninger med koncentration svarende til ligevægtskoncentrationen ved en antaget lagertemperatur findes damptryksformindskelsen i tabelværdier [23] ved 0°C og 100°C. Værdierne for forskellige saltopløsninger er vist i tabel 1.

Svarende til damptryksformindskelsen er der indtegnet damptryksligevægtskurver i et  $\ln p-1/T$  diagram, vist i fig. 18, for udvalgte saltopløsninger af særlig interesse.

I ligevægtskurverne på fig. 18 er der forudsat en konstant fordampningsvæme svarende til vands gennemsnitlige fordampningsvarme i intervallet 0°C-100°C. Da fordampningsvarmen for vand er større ved lave temperaturer skal ligevægtskurverne krumme svagt opad. Ligeledes er der set bort fra fortyndingsvarmen, der opstår ved vandtilsætning til en saltopløsning. Denne vil gøre  $\Delta H$  for fordampningen større, og ligevægtsdamptrykskurverne vil få et stejlere forløb.

TABEL 1

| Salt              | Måtnings-<br>temperatur | Opløselig-<br>hed i g pr.<br>100 g vand | Koncentra-<br>tion % w/w | $\Delta p$ i mbar<br>v. 100 °C | $p$ i mbar<br>v. 100 °C | $\Delta T$ 0 | $\Delta T$ 10 | $\Delta T$ 20 |
|-------------------|-------------------------|-----------------------------------------|--------------------------|--------------------------------|-------------------------|--------------|---------------|---------------|
| NaOH              | 0 C                     | 42                                      | 30                       | 441 <sup>1)</sup>              | 572                     | 8            | 9             | 10            |
| NaOH              | 10 C                    | 96                                      | 49                       | 880 <sup>2)</sup>              | 133                     | 33           | 35            | 38            |
| NaOH              | 20 C                    | 108                                     | 52                       | 933 <sup>3)</sup>              | 80                      | 42           | 45            | 49            |
| KOH               | 0 C                     | 96                                      | 49                       | 786 <sup>2)</sup>              | 227                     | 24           | 26            | 28            |
| KOH               | 10 C                    | 104                                     | 51                       | 840 <sup>2)</sup>              | 173                     | 30           | 32            | 34            |
| KFo <sup>4)</sup> | 0 C                     | 292                                     | 74                       | 753 <sup>3)</sup>              | 260                     | 22           | 24            | 26            |
| KAc <sup>5)</sup> | 0 C                     | 217                                     | 68                       | 660 <sup>1)</sup>              | 347                     | 17           | 18            | 20            |
| KAc <sup>5)</sup> | 10 C                    | 233                                     | 70                       | —                              | —                       | —            | —             | —             |
| LiCl              | 0 C                     | 63                                      | 38                       | 706 <sup>1)</sup>              | 307                     | 18           | 19            | 21            |
| LiCl              | 10 C                    | 75                                      | 42                       | 773 <sup>1)</sup>              | 240                     | 23           | 25            | 27            |
| LiBr              | 0 C                     | 144                                     | 59                       | 866 <sup>2)</sup>              | 147                     | 32           | 34            | 37            |
| LiBr              | 10 C                    | 148                                     | 60                       | 885 <sup>3)</sup>              | 128                     | 33           | 35            | 38            |
| CaCl <sub>2</sub> | 0 C                     | 59                                      | 37                       | 467 <sup>1)</sup>              | 546                     | 10           | 11            | 12            |
| CaBr <sub>2</sub> | 0 C                     | 124                                     | 55                       | 642 <sup>3)</sup>              | 371                     | 16           | 17            | 18            |
| FeCl <sub>3</sub> | 10 C                    | 64                                      | 39                       | 333 <sup>1)</sup>              | 680                     | 6            | 6             | 7             |
| ZnCl <sub>2</sub> | 0 C                     | 207                                     | 67                       | 384 <sup>1)</sup>              | 629                     | 7            | 7             | 8             |

Tabel 1. Opløselighed, damptryksformindskelse og kogepunktsforhøjelse for nogle salte.

- 1) Bestemt ved interpolation.
- 2) Bestemt ved extrapolation med god sikkerhed.
- 3) Bestemt ved extrapolation med stor usikkerhed.
- 4) Fo er en forkortelse for formiat HCOO
- 5) Ac er en forkortelse for acetat CH<sub>3</sub>COO
- 6) Værdierne aflæst af damptrykskurve. Indices er bundtemperaturen hvor temperaturforskellen er beregnet ud fra.

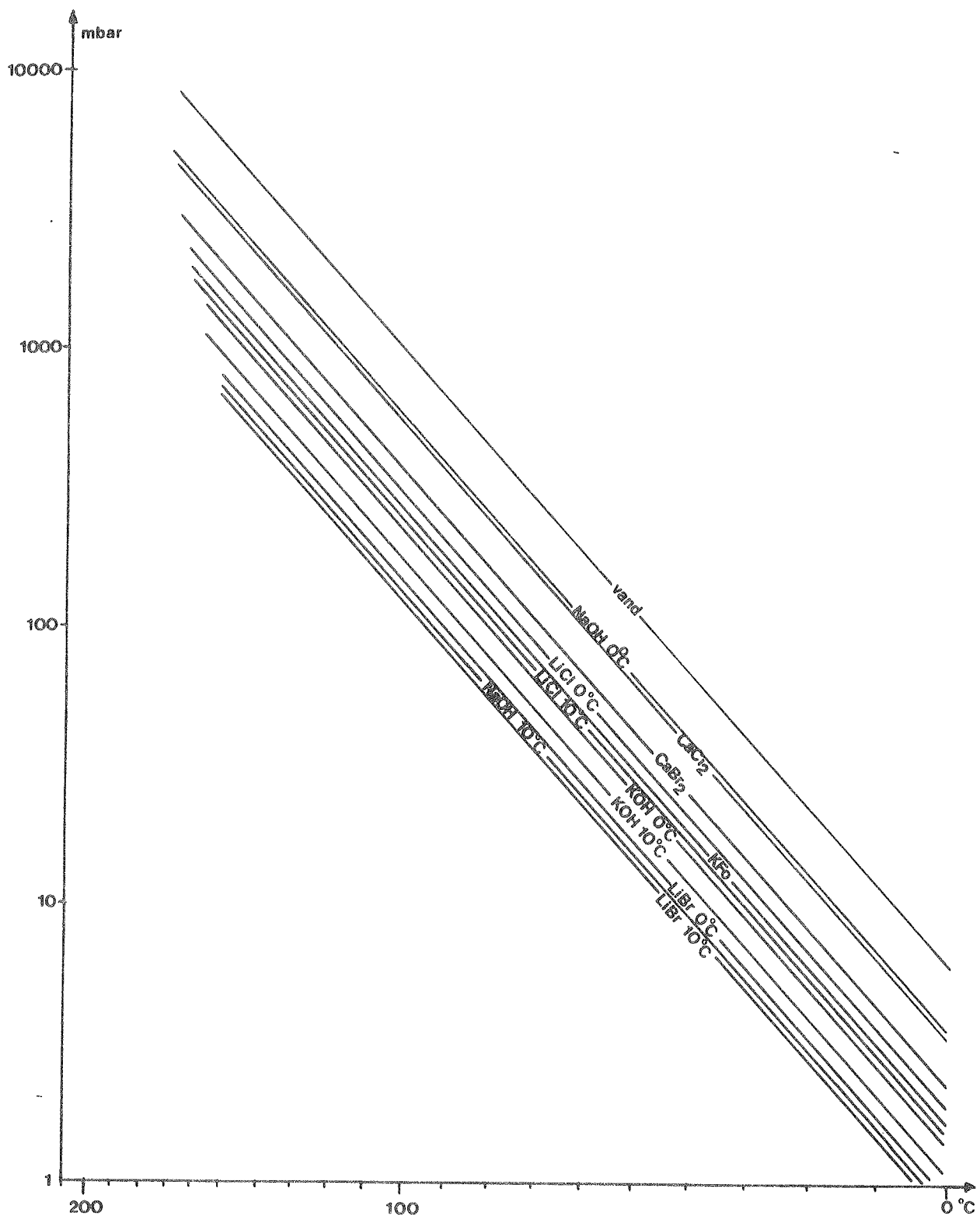


Fig. 18. Damptryksskurver for udvalgte saltopløsninger med koncentrationer svarende til mættede opløsninger ved 0°C og 10°C.

Den temperaturforskel der er mellem vand og saltopløsning vil derfor i virkeligheden være noget større end den der kan aflæses af kurverne i fig. 18 og som er opført i tabel 1.

Det bemærkes at nogle af damptrykssænkningerne i tabel 1 er udregnet ved extrapolation, heraf nogle med stor usikkerhed. Temperaturforskellene skal i disse tilfælde mere betragtes som vejledende størrelser og det skønnes formålsløst at beregne dem for mere end koncentrationen svarende til mættet opløsning ved  $0^{\circ}\text{C}$ , da koncentrationsændringerne med temperaturændring er små.

### 13.3. Valg af salt til absorptionsmiddel

På grundlag af værdier fra tabel 1 og oplysninger fra kemikaliefirmaer er nogle egenskaber i forbindelse med energilagring beregnet og tabelleret i tabel 2.

Da varmepumpens energilager i opladet tilstand indeholder en mængde krystallinsk salt og i afladet tilstand en saltopløsning med samme koncentration, som den varmepumpen arbejder med, er lagertætheden beregnet på grundlag af et lagervolumen svarende til volumen af saltopløsning i afladet tilstand.

TABEL 2

| Salt | Måtnings-<br>temperatur | $\Delta T$ 10 | Koncentration<br>% w/w | Massefylde<br>6) | Fortætnings-<br>varme 7)<br>Joule/g | Fortyndings-<br>varme<br>Joule/g | Pris kr/kg          | Lagertæthed<br>kWh/m <sup>3</sup> | Lagerpris<br>kr/kWh |
|------|-------------------------|---------------|------------------------|------------------|-------------------------------------|----------------------------------|---------------------|-----------------------------------|---------------------|
| NaOH | 0 C                     | 9             | 30                     | 1.19             | 2456                                | 88                               | 3.05 <sup>1)</sup>  | 589                               | 1.85                |
| NaOH | 10 C                    | 35            | 49                     | 1.35             | 2394                                | 248                              | 3.05 <sup>1)</sup>  | 505                               | 3.99                |
| NaOH | 20 C                    | 45            | 52                     | 1.38             | 2370                                | 248                              | 3.05 <sup>1)</sup>  | 482                               | 4.54                |
| K OH | 0 C                     | 26            | 49                     | 1.19             | 2416                                | 174                              | 5.30 <sup>1)</sup>  | 437                               | 7.07                |
| K OH | 10 C                    | 32            | 51                     | 1.19             | 2401                                | 174                              | 5.30 <sup>1)</sup>  | 417                               | 7.71                |
| K Fo | 0 C                     | 24            | 74                     | 1.54             | 2420                                | -                                | 19.40 <sup>2)</sup> | 269                               | 82.19               |
| KA   | 0 C                     | 18            | 68                     | 1.33             | 2459                                | -                                | 13.50 <sup>3)</sup> | 291                               | 41.96               |
| LiCl | 0 C                     | 19            | 38                     | 1.24             | 2456                                | -                                | 83.90 <sup>4)</sup> | 525                               | 75.30               |
| LiCl | 10 C                    | 25            | 42                     | 1.27             | 2418                                | -                                | 83.90 <sup>4)</sup> | 495                               | 90.40               |
| LiBr | 0 C                     | 34            | 59                     | 1.72             | 2396                                | -                                | 58.00 <sup>5)</sup> | 469                               | 125.50              |
| LiBr | 10 C                    | 35            | 60                     | 1.74             | 2394                                | -                                | 58.00 <sup>5)</sup> | 463                               | 130.78              |

Tabel 2. Beregnede værdier af interesse i forbindelse med varmelagring for udvalgte salte.

- 1) Brøste P. A/S ved køb af 10 t.
- 2) Hoechst A/S ved køb af 1 t.
- 3) Superfoss kemi ved køb af 640 kg.
- 4) Hoechst A/S ved køb af 1 t. franco, uklareret.
- 5) Hoechst A/S ved køb af 250 kg 53% opløsning franco uklareret DM 8.50/kg.
- 6) Vægtfylden er beregnet som midlet gennemsnit mellem vægtfylder for vand og krystallinsk salt.
- 7) Fortætningsvarmen er beregnet ved fortætning ved temperaturen  $10^{\circ}\text{C} + \Delta T$ .
- 8) Indices ved procenten angiver ligevægtstemperatur for den mættede opløsning.

De i tabel 2 opstillede stoffer er valgte ud fra hensynet til at præstere en temperaturforhøjelse på mindst ca.  $20^{\circ}\text{C}$ .

Lithiumbromid må nok anses for rent teknisk at være det mest egnede til absorptionsmiddel, da det har den største tempera-

turforøgelse ved mætningskoncentrationer ved lav temperatur. Desuden er opløseligheden i vand forholdsvis lidt temperaturafhængig, hvilket betyder, at det vil være lettere at opretholde konstante arbejdsbetingelser. Desværre må prisen nok siges at være prohibitiv for anvendelse af lithiumbromid til varmelagringsformål p.g.a. de store mængder der skal bruges. I kontinuerede varmepumper hvor saltmængden er begrænset p.g.a. den stadige regenerering er lithiumbromid velegnet og er også i udstrakt grad blevet anvendt i blandt andet "air-condition" anlæg.

Kaliumformiat, kaliumacetat og lithiumchlorid er alle dyre og må sikkert udelukkes, da deres temperaturforhøjelse også er ringere end natrium- og kaliumhydroxid.

Natriumhydroxyd ser umiddelbart ud til at være det mest favorable valg. Stor temperaturforhøjelse og rimelig pris. Dog skal opmærksomheden være henledt på natriumhydroxyds specielle opløselighedsforhold (se appendix A1), idet opløseligheden ved 0 °C er ringe, og at der ved ca. 17 °C optræder en voldsom stigning i opløseligheden. Dette kræver at lageret skal opbevares ved en temperatur der helst ikke må ligge under 10 °C og gerne skal ligge over 17 °C for at opløsningen kan opretholde en rimelig koncentration. Hvis lagertemperaturen vil nærme sig 0°C vil kaliumhydroxyd være et bedre valg på grund af opløsningsevnenes relativ mindre temperaturafhængighed.

Både natriumhydroxyd og kaliumhydroxyd er stærkt ætsende over for mange organiske materialer og der skal iagttages den største forsigtighed i omgangen med disse.

Bortset fra deres ætsende egenskaber er begge ugiftige og er ikke udpræget korrosive over for metaller. En undtagelse er dog metallerne tin, zink og aluminium og legeringer heraf, som opløses hurtigt i ovennævnte opløsninger. Også glas og emalje ætzes i betydeligt omfang.

#### 14. EKSEMPEL PÅ ET VARMEPUMPEVARMELAGER

Et varmepumpevarmelager består af en varmepumpe og et varmelager. Varmepumpen skal dimensioneres efter et effektbehov og varmelageret efter et totalt energibehov.

Dimensioneringsgrundlaget for nedennævnte varmepumpelager er valgt så det kan dække et opvarmningsbehov svarende til varmetabet i et parcelhus på 120 m<sup>2</sup> isoleret til kravene i BR82 [25].

##### 14.1. Dimensioneringsgivende størrelser

Der forudsættes en kemisk varmepumpe med tilhørende lager som beskrevet i tidligere kapitler i herværende rapport.

Som absorptionsmiddel benyttes natriumhydroxyd-opløsning på 52%, hvilket kræver at lagerbeholderen holdes opvarmet til over 17 °C, f.eks. ved at opbevares indendørs i en kælder.

Iøvrigt regnes med følgende størrelser:

|                                  |                        |
|----------------------------------|------------------------|
| Varmepumpens kedeltemperatur     | 53 °C,                 |
| varmepumpens fordampertemperatur | 10 °C,                 |
| varmepumpens effekt              | 5,6 kW,                |
| energilagerets størrelse         | 10.000 kWh/20.000 kWh. |

##### 14.2. Dimensionering af varmepumpen

Varmepumpens dimensionsgivende størrelser kan udfra forudsætningerne udregnes som følger:

|                                                                  |          |
|------------------------------------------------------------------|----------|
| Arbejdstryk                                                      | 9 Torr   |
| Temperaturafvigelse fra ligevægt                                 | 2 °C     |
| Dampstrøm $\frac{5600 \times 60 \times 60}{2370 \times 10000} =$ | 8,5 kg/h |

$$\text{Vædskecirculation} \quad \frac{5600 \times 60 \times 60}{4,19 \times 2 \times 1000} = 2400 \text{ kg/h}$$

$$\text{Viskositet af vand } \nu_v \quad 1,3 \times 10^{-3} \text{ kg/m.s}$$

$$\text{Viskositet af NaOH-opløsning } \nu_v \quad 3,7 \times 10^{-3} \text{ kg/m.s}$$

Ved konstruktion af absorber og fordamper som pakkede kolonner beregnes ifølge L.A. Hansen og P. Søltoft [26]

Kolonneyld: 1 tomme Berl-sadler, stentøj

Kolonnediameter: 0,24 m

Kolonnehøjde: 0,90 m

Tryktab i kolonne: 0,25 Torr

Temperaturfald af tryktab: 0,05 °C.

$T_{\text{kedel}}$  53,0 °C

$T_{\text{indløb}}$  30,0 °C

$T_{\text{udløb}}$  48,0 °C

Der beregnes for vand ved 40 °C som varmemedie i en enkelt 1 m høj 0,16 m ø spiral af 10/12 mm kobberrør:

Effekt 5,6 kW

Temperaturforskel for varmemedie 18 °C

Varmemedieflow  $74,25 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{sek}$

Mediehastighed i 10/12 mm rør 0,95 m/sek.

Indvendig varmeovergangstal 4012 W/m<sup>2</sup>C

Varmeledning i 1 mm kobber 384000 W/m<sup>2</sup>C

Udvendig varmeovergangstal for

1 m høj varmespiral 654 W/m<sup>2</sup>C

Varmetransmission 561 W/m<sup>2</sup>C

Logaritmisk middeltemperaturdifferens 11,8 °C

Nødvendig varmeplade 0,82 m<sup>2</sup>

Spiral a 44 vindinger, ø = 0,16 m

10/12 mm rør = 0,83 m<sup>2</sup>

### 14.3. Varmepumpens princip

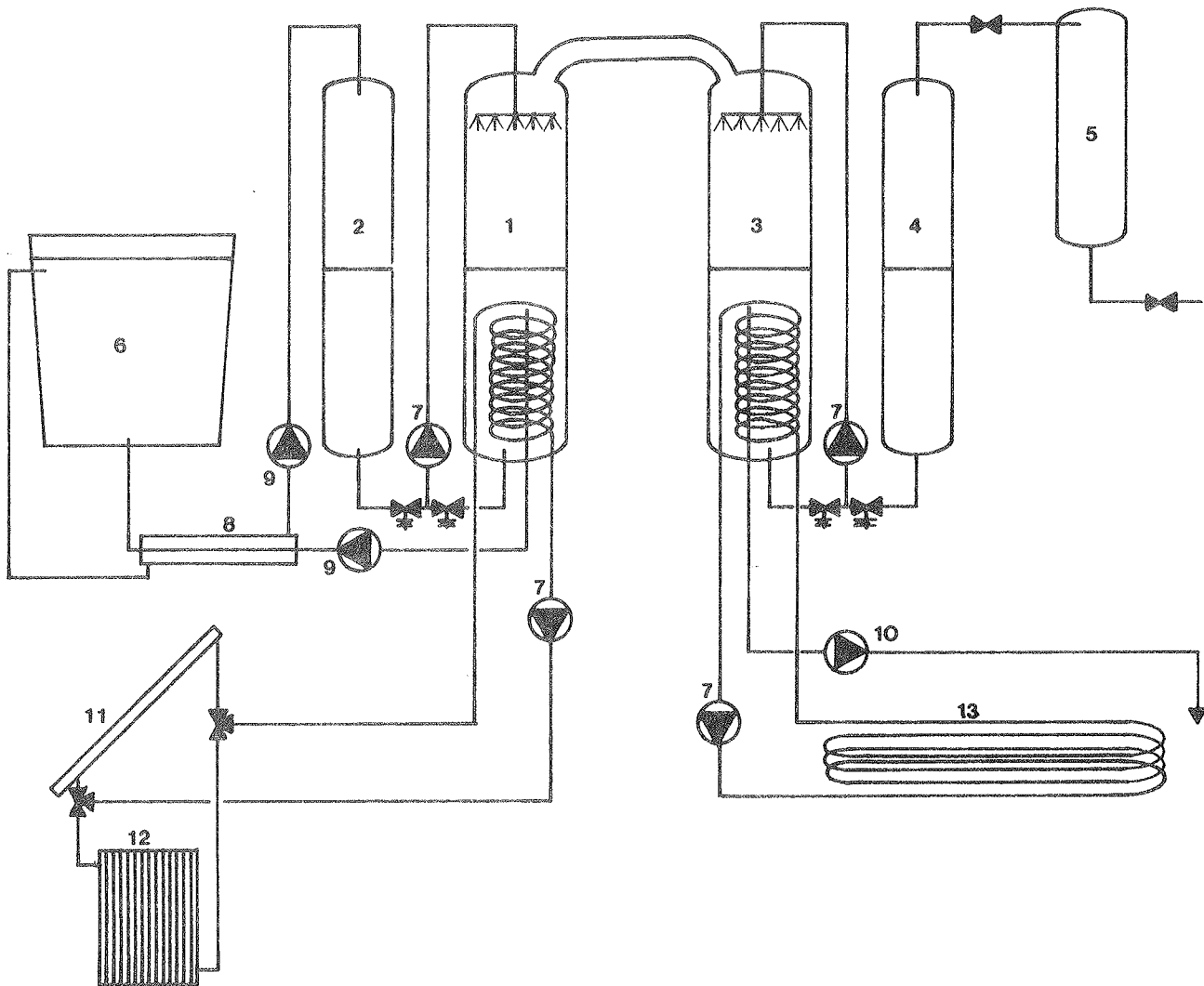


Fig. 19. Principdiagram over varmepumpevarmelager

1. Beholder for absorption i saltopløsning,
2. stripbeholder for saltopløsning,
3. fordamper/kondensator for vand,
4. stripbeholder for vand,
5. ionbytter,
6. lagerbeholder for salt/saltopløsning,
7. cirkulationspumpe,
8. varmeveksler,
9. kontinuert variabel hydraulisk pumpe og motor,
10. pumpe,
11. solfanger,
12. varmekonsumer,
13. jordslange.

Cirkulationspumpe 7 cirkulerer vand og saltopløsning i h.h.v. beholder 3 og 1 hvorved den nødvendige våde overflade skabes ved befugtning af fyldlegemerne.

Ved lav væskestand i beholder 1 og 3 suppleres fra striptankene 2 og 4 ved åbning af ventiler.

Striptank 4 med vand fyldes fra vandhanen via ionbytteren 5.

Striptank 2 fyldes med mættet saltopløsning fra lagerbeholderen 6.

Indløbet fra lagerbeholder 6 til striptank 2 trækker hydraulikmotor 9, som er mekanisk koblet til en hydraulikpumpe som tømmer fortyndet saltopløsning fra beholder 1 til lagerbeholder 6.

I varmeveksleren 8 varmer den udstrømmende fortyndede saltopløsning den indstrømmende mættede.

Saltopløsningen i 1 h.h.v. opvarmes/afgiver sin varme til varmekilden 11/varmeforbrugeren 12.

Vandet i beholder 3 holdes temperaturkonstant ved cirkulation i jordslangen 13.

#### 14.4. Økonomiske overslag og beregninger

Prisoverslag og økonomisk vurdering er foretaget for en varmepumpe som beskrevet i foregående afsnit. Der er foretaget beregninger over anlæg med to lagerstørrelser på h.h.v. 10.000 kWh og 20.000 kWh, begge med samme varmepumpeenhed.

Der regnes med en anslået levetid på 20 år for selve varmepumpen og det øvrige anlæg.

Prisansættelsen for komponenter og materialer er sket på grundlag af leverandøroplysninger, medens monteringsomkostningerne er skønnede. Prisen for etablering af jordslangen er for størstedelens vedkommende omkostninger i forbindelse med nedlægningen og kan variere stærkt ved forskellige nedlægningsmetoder.

Overslagspris for varmepumpen:

|                                        |               |
|----------------------------------------|---------------|
| Varmepumpebeholdere                    | 3000,00 kr.   |
| Striptanke                             | 2000,00 kr.   |
| Varmevekslere                          | 500,00 kr.    |
| Fyldlegemer                            | 3000,00 kr.   |
| Niveaufølere                           | 800,00 kr.    |
| Trykfølere                             | 900,00 kr.    |
| Cirkulationspumper (varmepumpe)        | 800,00 kr.    |
| Cirkulationspumper (varmevekslerkreds) | 1400,00 kr.   |
| Hydraulikpumper                        | 3500,00 kr.   |
| Magnetventiler                         | 3200,00 kr.   |
| Varmeveksler                           | 500,00 kr.    |
| Ionbytter                              | 1600,00 kr.   |
| Vacuumpumpe                            | 3200,00 kr.   |
| Lagerbeholder                          | 5000,00 kr.   |
| Jordslange                             | 10.000,00 kr. |
| Diverse                                | 600,00 kr.    |
| Montering                              | 10.000,00 kr. |
| <hr/>                                  |               |
| Ialt for varmepumpen                   | 50.000,00 kr. |
| <hr/>                                  |               |

Pris for 10.000 kWh lagersalt

Natriumhydroxyd 13800 kg a 3,05 kr. 42.000,00 kr.

Til drift af varmepumpen skønnes et årligt forbrug for 10.000 kWh lager på 864 kWh som fremkommer således:

|                               |         |
|-------------------------------|---------|
| 150 W i 8 timer i 180 dage =  | 216 kWh |
| 150 W i 24 timer i 180 dage = | 648 kWh |

For 20000 kWh-lageret forudsættes det dobbelte forbrug.

Økonomien for sol/kemisk varmepumpeanlæg kan vurderes på flere forskellige måder. Her er valgt at se på kapitalværdien i forhold til anlægsprisen. Kapitalværdien er fremtidige indtægter og udgifter tilbagediskonteret til anlægstidspunktet. Kapitalværdien er altså den pris, anlægget maksimalt må koste for at være rentabelt.

Der regnes med følgende økonomiske forudsætninger for de følgende økonomiberegninger.

|                              |             |
|------------------------------|-------------|
| - Gasoliepris:               | 0,35 kr/kWh |
| - El-pris:                   | 0,63 kr/kWh |
| - Prisstigninger/inflation:  | 8% p.a.     |
| - Energiprisstigninger:      | 10% p.a.    |
| - Nominel kalkulationsrente: | 14% p.a.    |
| - Marginal trækprocent:      | 60%         |

Ved en levetid for solvarmeanlægget på 20 år, kan der regnes med følgende nuværdifaktorer:

Energiprisstigning  $\alpha_1 = 31,56$  og andre  
prisstigninger  $\alpha_2 = 25,54$ .

Kapitalværdien K kan beregnes af udtrykket:

$$K = (Q \times P_{00} - Q_{el} \times P_{el}^0) \times a_1 - V_0 \times a_2,$$

hvor Q er den årlige totale besparelse, som opnås ved hjælp af solvarmeanlægget, (kWh),  
 $P_{00}$  er olieprisen i år 0 (kr/kWh),  
 $Q_{el}$  er det årlige el-forbrug til cirkulationspumpen, (kWh),  
 $P_{el}^0$  er el-prisen i år 0 (kr/kWh),  
 $a_1$  er nuværdifaktoren for energiprisen,  
 $V_0$  er vedligeholdelsesomkostningerne i år 0 (kr) og  
 $a_2$  er nuværdifaktoren for andre priser.

Der udføres beregninger på to typer anlæg som begge har totaldækning med solenergi som alternativ til totaldækning med gasoliefyring.

Det ene beregningseksempel er et 120 m<sup>2</sup> parcelhus isoleret efter BR82 med et total årligt forbrug på 17.000 kWh incl. brugsvand.

Det andet beregningseksempel er for en bygning med et dobbelt så stort årligt forbrug incl. brugsvand.

Der regnes med solfangere med selektiv absorberflade kombineret med et kemisk varmepumpevarmelager som alternativ til et nyt oliefyr med en årlig nyttevirkningsgrad på 75%.

Rentabiliteten for de to anlæg fremgår af nedenstående.

| Forbruger                   | 120 m <sup>2</sup> BR82 hus | Anden bygning         |
|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------|
| Forbrug                     | 17000 kWh/år incl. BV       | 34000 kWh/år incl. BV |
| Anlæg                       |                             |                       |
| Solfangerareal              | 40 m <sup>2</sup>           | 80 m <sup>2</sup>     |
| Lagerstørrelse              | 10.000 kWh                  | 20.000 kWh            |
| Pris                        |                             |                       |
| Solfanger                   | 150.000 kr.                 | 250.000 kr.           |
| Varmepumpe                  | 50.000 kr.                  | 50.000 kr.            |
| Varmelager                  | 42.000 kr.                  | 84.000 kr.            |
| Investering                 | 242.000 kr.                 | 384.000 kr.           |
| Oliefyr                     | 33.000 kr.                  | 33.000 kr.            |
| Merinvestering              | 210.000 kr.                 | 350.000 kr.           |
|                             |                             |                       |
| Årligt el-forbrug           | 864 kWh                     | 1728 kWh              |
| Årlig besparelse,<br>brutto | 22.666 kWh                  | 45.333 kWh            |

|                                 |             |             |
|---------------------------------|-------------|-------------|
| Kapitalværdi                    | 233.187 kr. | 466.391 kr. |
| Kapitalværdi/<br>Merinvestering | 1.1         | 1.3         |

---

Det ses af ovenstående beregningsskema, at anlæg til dækning af store energiforbrug er mere rentable end mindre anlæg til dækning af mindre forbrug.

Såfremt de antagne forudsætninger er opfyldte ses, at anlæggenes kapitalværdi er større end investeringen. Anlæg af ovennævnte type vil derfor kunne finde anvendelse i konkurrence med traditionelle oliefyringsanlæg.

15. KONKLUSION

Herværende undersøgelse viser

- 1) At varmelagring ved hjælp af en kemisk varmepumpe med vandige saltopløsninger som absorptionsmiddel er en teknisk mulighed. Metoden kan finde praktisk anvendelse såfremt der kan findes et egnet salt, som opfylder nogle nærmere specificerede krav.
- 2) At natriumhydroxyd kan være dette salt, idet det opfylder krav til prisbillighed, passende temperaturforhøjelse, energitæthed og stabilitet. Desuden kan man benytte sig af kendt teknologi.  
Der kan være problemer med korrosivitet og miljøpåvirkning ligesom saltets opløselighedsforhold i vand må gøres til genstand for nærmere praktiske undersøgelser.
- 3) At såfremt ovennævnte problemer ved benyttelsen af natriumhydroxyd kan løses, kan der konstrueres varmelagre, der er fri for termiske tab i lagringsperioden og er i besiddelse af store lagringskapaciteter og varmeoverføringseffekter ved et tilstrækkeligt højt temperaturniveau.
- 4) At kapitalværdien for et kemisk varmepumpevarmelager i forbindelse med solfangere er en faktor 1.1-1.3 større end investeringen baseret på årlig totaldækning af varmebrug incl. brugsvand.
- 5) At anlæg til dækning af større energiforbrug er mere rentable end små anlæg til dækning af mindre energiforbrug.

Det anbefales at opbygge et varmepumpevarmelager som beskrevet i herværende rapport for i praksis at verificere beregningerne og søge at løse de praktiske problemer, der vil være i forbindelse med brug af natriumhydroxyd.

## 16. LITTERATUR

1. O. Dyrnum: Prøvning af kemisk varmepumpelager. Energiministeriets varmelagerprojekt, rapport nr. 17, 1984.
2. A. Riedler: Die Honigmann'schen Dampfmaschinen mit Feuerlosen Natronkessel, Z. VDI 27,729 (1883).
3. M.F. Gutermuth: Versuche an einer Personenlokomotive mit Honigmann'schen Natronkessel. Z. VDI 28,533 (1984).
4. N. Isshiki: Study on the Concentration Difference Energy System. J. Non-Equil. Thermodyn. 2,85 (77). 2,125 (77).
5. N. Isshiki: Storage and Generation of Power and Heat by Aqueous Salt solutions. Proc. of Int. sem. on thermochemical energy storage. Stockholm, jan. 1980. 301.
6. E. Morawetz: Flerstegsabsorptionsvärmepumper. Statens råd for byggnadsforskning, Stockholm, rapport R50 (1983).
7. I. Baughn & A. Jackmann: Solar Energy storage within the Absorption cycle. ASME Annual winter meeting 1974. New York NY. Paper 74 WAHT-18.
8. E. Altenkirch: Absorptionsmaschine mit zwei Gefassen verschiedener Druckes. DRP 395 421 (1924).
9. E. Altenkirch: Absorptionsmaschine DRP 427728 (1926) og DRP 500 301 (1930).
10. W. Niebergall: Handbuch der Kältetechnik. Vol. 7. Springer, Berlin (1959).
11. C.G. Munterz: Entwicklung des Elektrolux Kühlapparates. Z.ges.kalte ind. 39, 197 og 216 (1932).

12. W. Malewski & P. Rademacher: Wärmetransformation mit Hilfe der Absorptionskältetechnik. Temp./Techn. marts/april 1976, 33.
13. E. Allenkirch & K. Nesselmann: Verfahren zur Wärmetransformation mittels einer periodischen wirkende Absorptionssapparates. DRP 579657 (1933).
14. K. Nesselmann: Die Verwendungsmöglichkeiten von Absorptionsmaschine zur Wärmekrafterzeugung. Z.ges.Kälte ind. 42,8 (1935).
15. F. Schumann: Utilizing heat for the development of power. US pat. 1002768 (1911).
16. W. Niebergall: Absorptionskälteanlagen als Wärmepumpen - Wärmetransformationsanlagen. Gesundheits ing. 76, 129 (1955).
17. R. Planck: Amerikanische Kältetechnik II, Kältetechnik 8, 294 (1956).
18. E.A. Brunberg: The Tepidus system for seasonal heat storage. Int.sem.on thermochemical energy storage. Stockholm. Jan. 1980, 247.
19. K. Bakken et.al.: Termokemisk energilagring. Fullskaleforsøk i en villa i Jakobsberg. Statens råd for bygnadsforskning, Stockholm. Rapport R49: 1982.
20. E.C. Clark: Sulphuric acid and water chemical heat pump/chemical energy storage system. Int.sem.on thermochemical energy storage. Stockholm. Jan. 1980, 261.
21. J.R. McBride og D.A. Gray: Research and development in the UK on sulphuric acid-water heat pump/storage system. Int.sem.on thermochemical energy storage. Stockholm. Jan. 1980, 277.

22. K.J. Bell et.al.: Condensers and Vapor generators, Hemisphere publ. co., Washington DC. 1982.
23. Landolt & Bornstein: Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie .... . J. Springer, Berlin.
24. Thomsen: Verdünnungswärmen der lösungen von natriumhydroxyd. Thermochem. Unters. 3, 82-84.
25. N.B. Andersen & Ole Balslev-Olesen: Et solvarmeanlæg til rumopvarmning og varmt brugsvand. Energiministeriets solvarmeprogram, rapport nr. 28.
26. L.A. Hansen & P. Søltoft: Kemiske Enhedsoperationer. Polyteknisk Forlag. /

17. LISTE OVER UDKOMNE RAPPORTER17.1 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 enfamiliehuses 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. Enfamiliehuse 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 og 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.
- Nr. 17. Prøvning af kemisk varmepumpelager. Otto Dyrnum, april 1984.
- Nr. 18. Varmeovergang i små solvarmelagre. Søren Østergaard Jensen, november 1984.

#### 17.2. 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 lommeregnermaskine.
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 m<sup>2</sup> 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.
26. Solvarmeanlæg med stort udbytte - systemanalyse.
27. Kombineret solvarme-varmepumpeanlæg i Næstved.

## 18. PROJEKTORGANISATION

### 18.1. Styregruppe

Energiministeriet har fra september 1981 udpeget følgende styregruppe for solvarmeprogrammet:

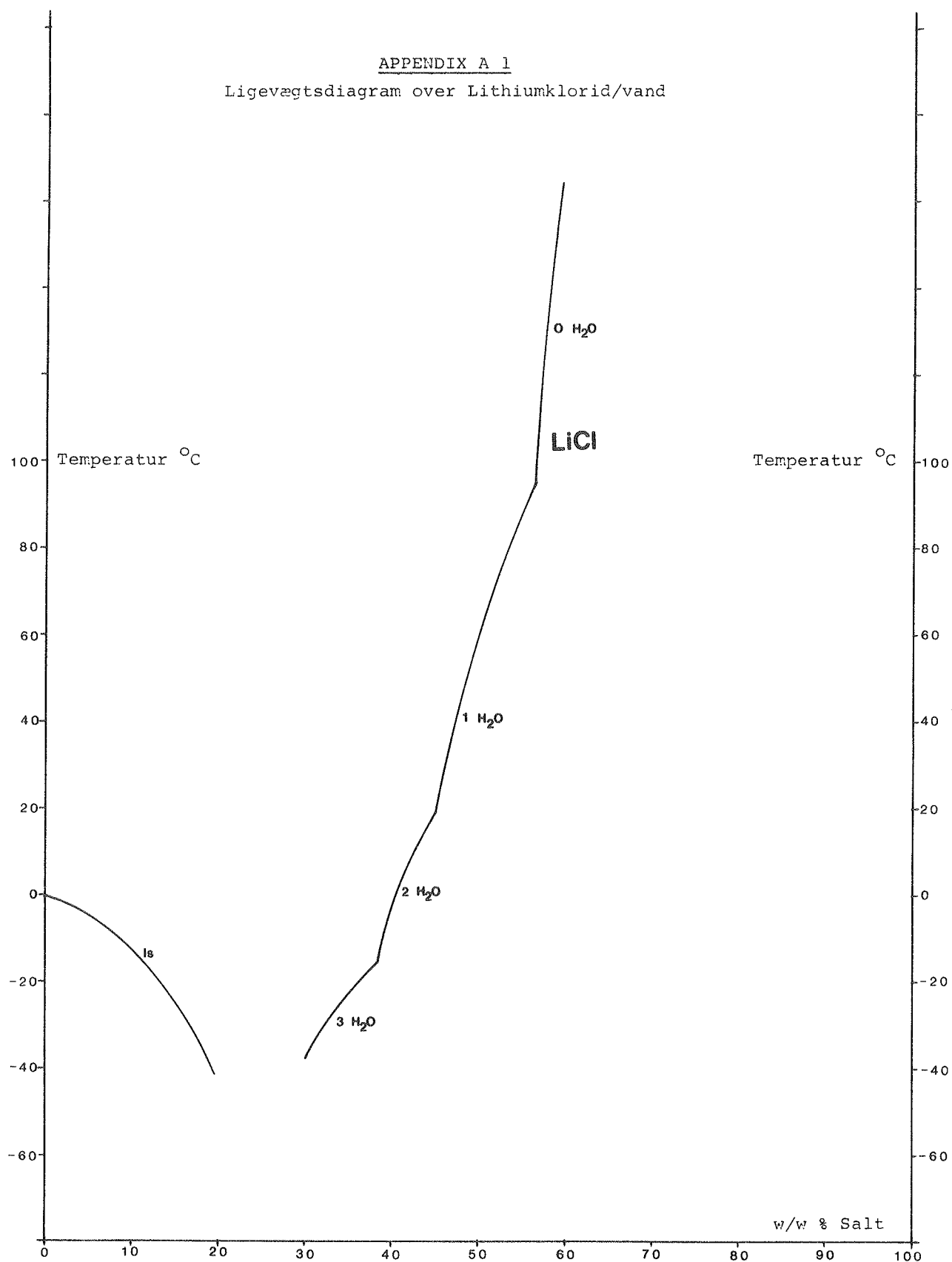
- V. Korsgaard, professor, Laboratoriet for Varmeisolering, DTH, (formand)
- L. Ingersholm, kontorchef, Boligselskabernes Landsforening
- P. Alling, direktør, Dansk Solvarme K/S
- E. Christophersen, afdelingsleder, Statens Byggeforskningsinstitut
- P. Dirks, afdelingsingeniør, Dansk Kedelforening
- K. 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. Ørstedes Instituttet
- P. Steensen, civilingeniør, Teknologisk Institut
- P.J. Snare, civilingeniør, Energistyrelsen.

### 18.2. Projektmedarbejdere:

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

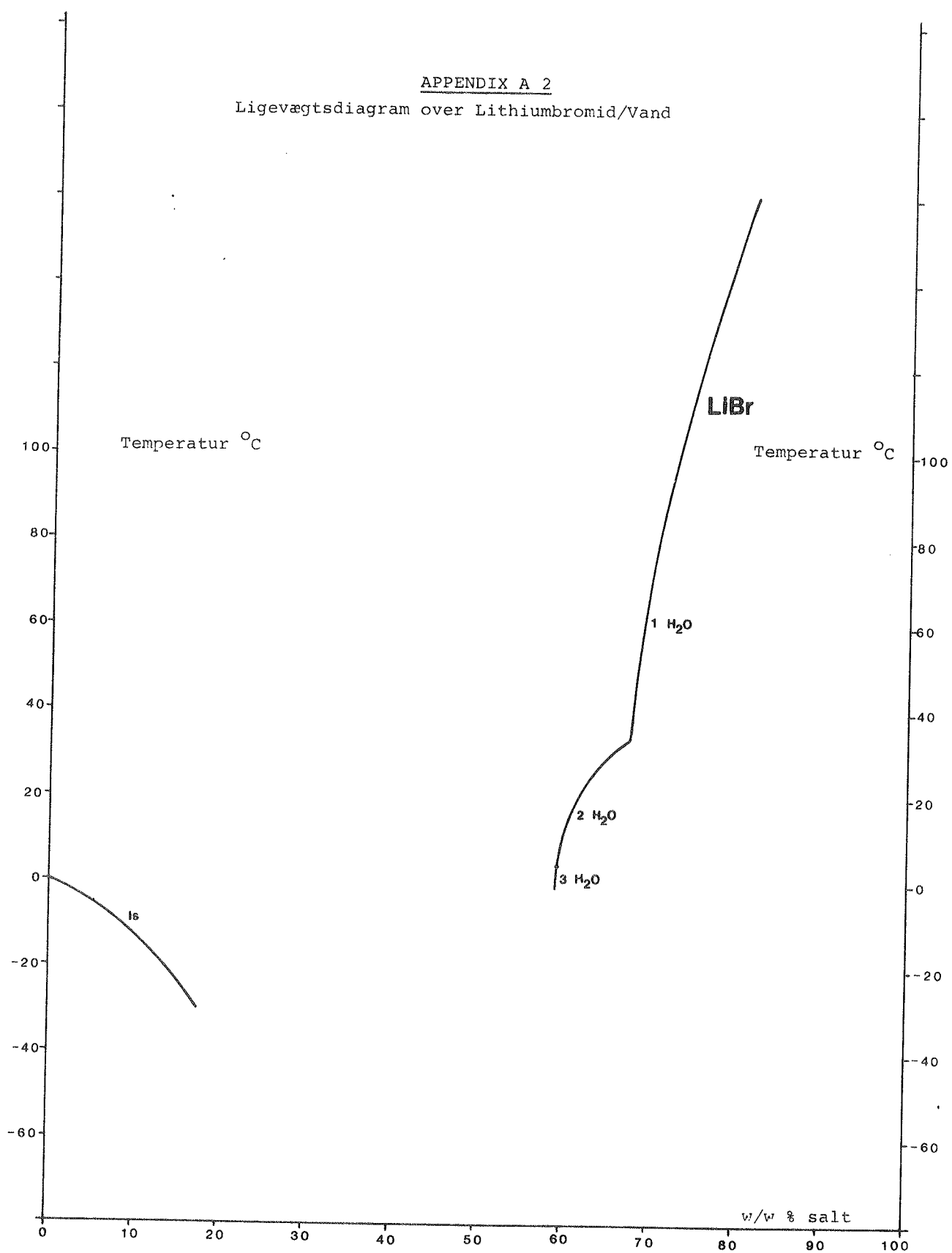
APPENDIX A 1

Ligevægtsdiagram over Lithiumklorid/vand



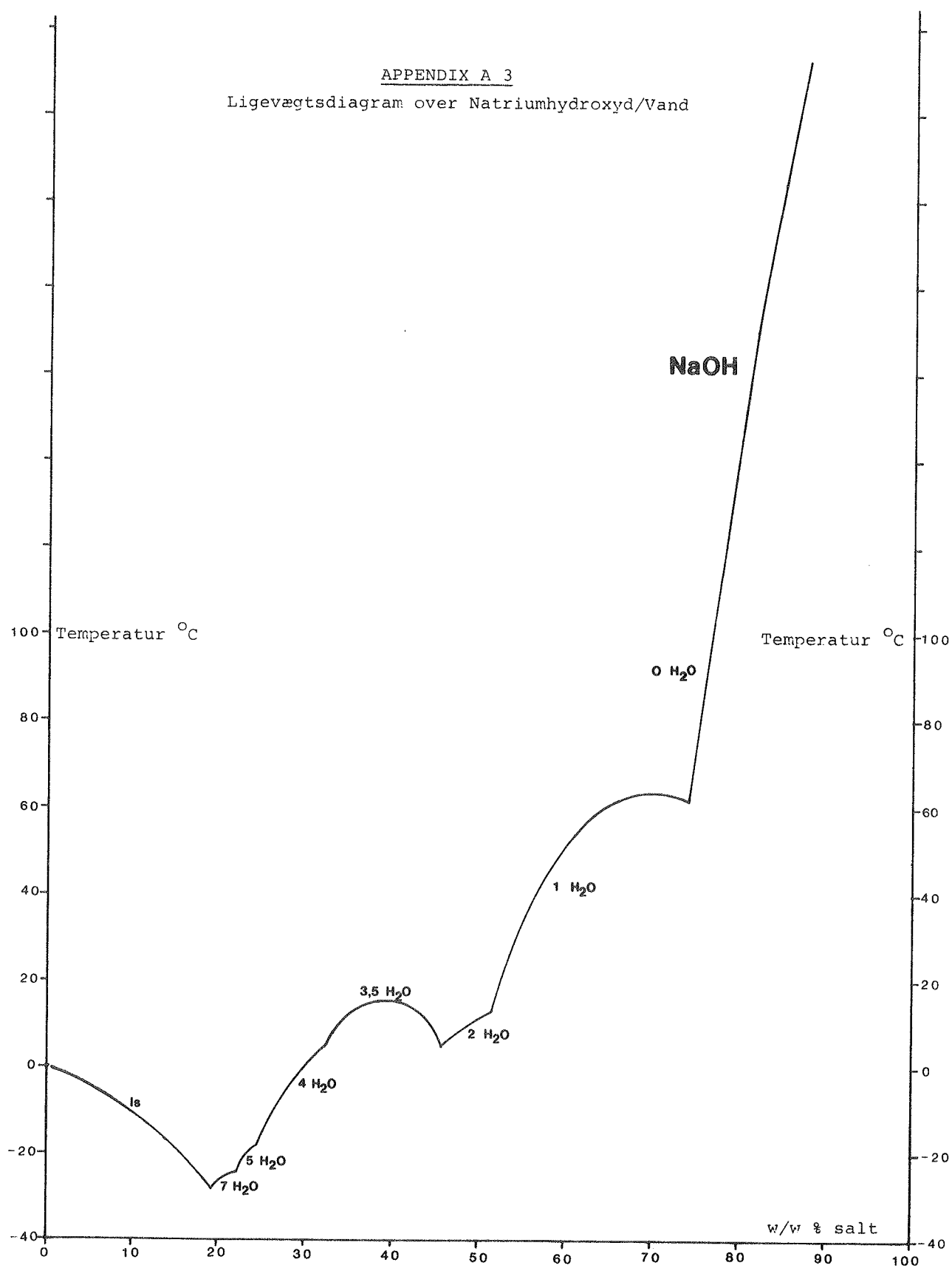
APPENDIX A 2

Ligevægtsdiagram over Lithiumbromid/Vand



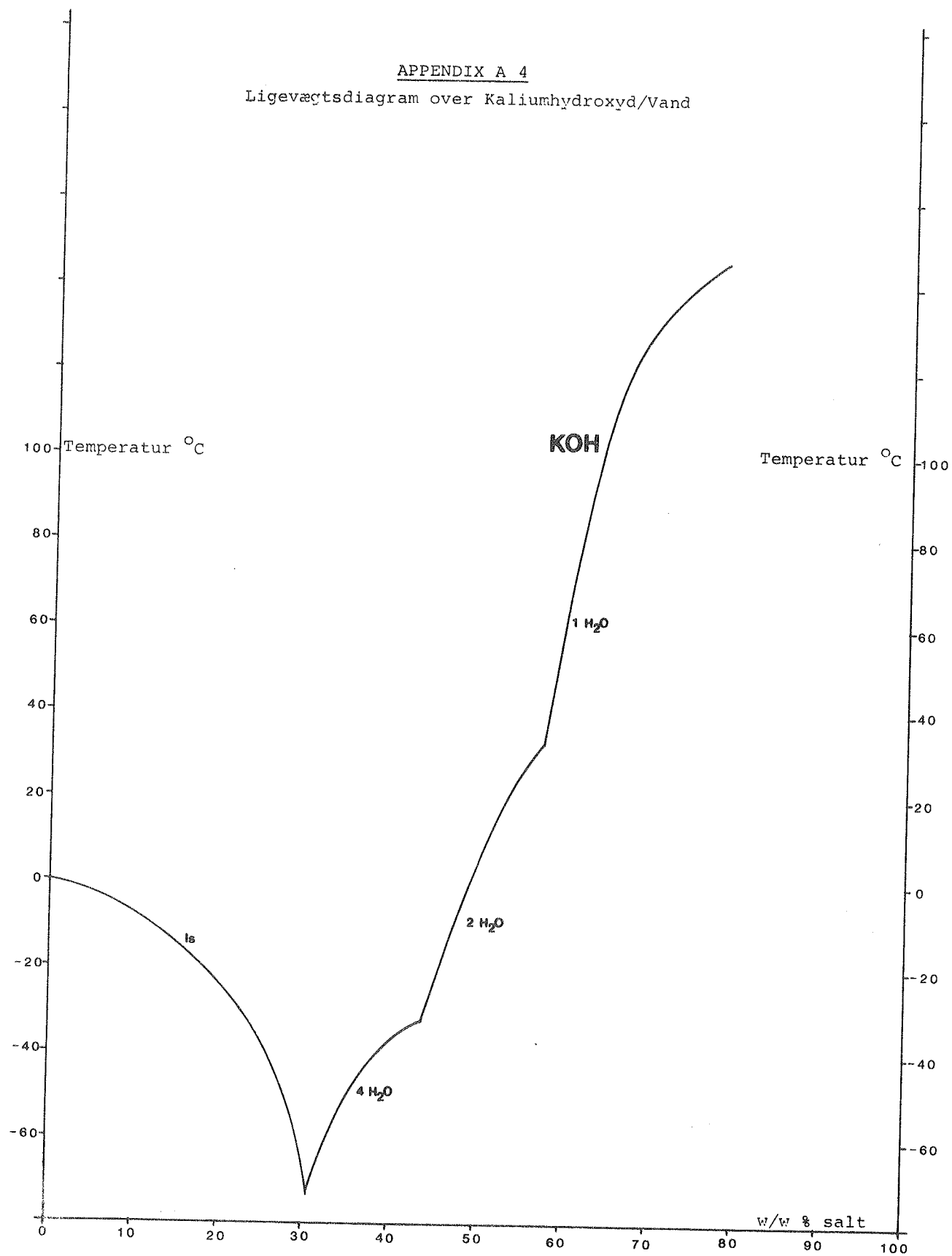
APPENDIX A 3

Ligevægtsdiagram over Natriumhydroxyd/Vand



APPENDIX A 4

Ligevægtsdiagram over Kaliumhydroxyd/Vand



APPENDIX A 5

Ligevægtsdiagram over Magniumklorid/Vand

