

SØMELTEVARMELAGRE BASERET PÅ SALTHYDRATER PLACERET I PLASTSLANGER

SIMON FURBO

LABORATORIET FOR VARMEISOLERING
DANMARKS TEKNISKE HØJSKOLE

AUGUST 1987 MEDDELELSE NR. 184

Medvirkende ved projektet:

Simon Furbo, civilingeniør

Vagn Korsgaard, professor

Søren Østergaard Jensen, civilingeniør

Erik Pedersen, lic.scient.

Flemming Karn, maskinarbejder

Elin van Kooten, overassistent

Forord

Denne rapport afslutter projektet: "Smeltevarmelagre baseret på salthydrater placeret i plastslinger", EM-journal nr. 1353/86-11.

Projektet er finansieret af Energiministeriet under Energiforskningsprogram 86, EFP-86.

Resumé

Der er gennemført et litteraturstudie for at udpege smeltevarmelagringsmaterialer, som smelter i temperaturintervallet 15°C - 30°C . En række småskalaforsøg er gennemført med de mest lovende materialer for at klarlægge, hvilke materialer der er bedst egnede til solvægindbygning.

Et småskalavarmelager baseret på glaubersalt placeret i plastslanger er opbygget. Lagre med glaubersalt vurderes at være velegnede til aktive solvarmeanlæg, hvor luft benyttes som det varmetransporterende medium.

Varmelageret blev undersøgt ved hjælp af forsøg. Lageret virker stabilt, idet af blandingsproblemet er løst, når smeltet glaubersalt ved høje lagertemperaturer pumpes rundt i plastslangerne. Varmeoverføringsevnen til og fra lageret er tilstrækkelig stor i forbindelse med normale, aktive solvarmeanlæg.

På basis af de gennemførte undersøgelser anbefales det at iværksætte et udviklingsarbejde med det formål at udvikle et økonomisk attraktivt smeltevarmelager til aktive solvarmeanlæg, hvor luft benyttes som det varmetransporterende medium.

Abstract

A literature study concerning heat of fusion storage materials with melting points in the temperature interval 15°C - 30°C has been carried out. A number of small scale experiments with the most promising materials have been carried out in order to elucidate which materials are most suitable for integration in solar walls.

A small heat storage based on Glauber's salt placed in plastic hoses has been built. It is estimated that heat storages with Glauber's salt are suitable in active solar heating systems which make use of air as the heat transfer fluid.

The heat storage was investigated by means of experiments. The heat storage works stably since the phase separation problem is solved, when melted Glauber's salt is circulated in the hoses at high heat storage temperatures. The heat transfer capacity for the heat storage is sufficiently large in typical solar heating systems.

Based on the investigations it is recommended to develop an attractive heat of fusion storage for active solar heating systems which make use of air as the heat transfer fluid.

INDHOLDSFORTEGNELSE

1.	Indledning	1
2.	Smeltevarmelagringsmaterialer til anvendelse i solvægge	3
2.1	Det ternære system $\text{CaCl}_2 - \text{KCl} - \text{H}_2\text{O}$	19
2.2	Velegnede materialer til solvægindbygning	25
3.	Forsøgssmeltevarmelager til aktive luftsolvarmeanlæg.	27
3.1	Opbygning af forsøgsvarmelager	27
3.2	Erfaringer og måleresultater	31
3.3	Behov for udviklingsarbejde	39
4.	Konklusion	41
	Referencer	43
	Forskningsudvalget for energianvendelse i bygninger	45
	Liste over udkomne rapporter	46

1. Indledning

I forbindelse med udnyttelse af passiv solvarme er varmeakkumulering et væsentligt element. Ved udnyttelse af passiv solvarme er der normalt kun mulighed for at udnytte et snævert temperaturinterval ved varmelagringen. Smeltevarmelagre synes derfor specielt egnede i denne forbindelse. Derfor er der gennemført undersøgelser for at udpege egnede materialer, som smelter i temperaturintervallet $15^{\circ}\text{C} - 30^{\circ}\text{C}$.

I forbindelse med rumopvarmning med aktive solvarmeanlæg, hvor varmen overføres til og fra lageret ved hjælp af cirkulerende luft, kan smeltevarmelagre med smeltepunkter i temperaturintervallet $25^{\circ}\text{C} - 35^{\circ}\text{C}$ være attraktive. Eksempelvis kan det billige salthydrat glaubersalt, som smelter ved 32°C , benyttes i sådanne lagre.

Et småskalalager med glaubersalt placeret i billige plastslanger er opbygget, og det er undersøgt, om lageret er stabilt, dvs. om faseseparationsproblemet er løst, og om varmeoverføringsevnen til og fra lageret er tilstrækkelig stor.

2. Smeltevarmelagringsmaterialer til anvendelse i solvægge

Udbyttet fra en solvæg kan øges ved at indbygge et smeltevarmelagringsmateriale med et smeltepunkt i temperaturintervallet 15°C - 30°C i solvægskonstruktionen. Det er derfor blevet undersøgt, hvilke materialer der kan være egnede til denne anvendelse. På basis af et litteraturstudie er der udarbejdet en liste med materialer med smeltepunkter i temperaturintervallet 15°C - 30°C . Listen er langt fra komplet, idet udarbejdelsen af en komplet liste er et særdeles omfangsrigt arbejde, som ligger uden for dette projekts rammer.

Lic.scient. Erik Pedersens bemærkninger vedrørende hvert enkelt materiales egnethed i form af eventuel giftighed, ustabilitet, brandfarlighed, ætsende egenskaber samt pris er anført i listen. Som det fremgår af listen, er der kun få materialer tilbage, som kan være velegnede, idet langt de fleste materialer må falde på grund af sikkerhedsbetingelserne.

Størstedelen af de materialer, som kan være velegnede, er blandinger af to uskadelige salthydrater med egnede egenskaber. Sådanne blandinger med stort vandindhold må desuden forventes at have store smeltevarmer. Derfor undersøgte Erik Pedersen de anførte blandinger ved hjælp af en række forsøg, som han beskriver i det følgende.

Tabel 1. Materialer med smeltepunkter mellem 15°C og 30°C.

Materiale	Smeltepunkt °C	Smeltevarme		Massee- fyerde kg/m ³	Refere- rence	Bemærk- ninger
		kJ/kg	MJ/m ³			
Sorbitanmonolaurate, C ₆ H ₈ O(OH) ₃ (OCOC ₁₁ H ₂₃)	14-16			1000	12	1,3
Caprylic acid	15	149			2	1,3
NaJ·2H ₂ O + KCl	15		80		11	3
Na ₂ SO ₄ ·H ₂ O + 2KBr	15		184		11	
Ge[SCH(CH ₃) ₂] ₄	15				12	1,2,3
CH ₃ COCHOHCH ₃	15			1002	12	1,3
Myristonitrile, C ₁₃ H ₂₇ CN	15			827	12	1,2,3
C ₆ H ₅ N(CH ₃)NO	15			1128	12	1,2,3
CH ₃ C ₆ H ₄ SH	15				12	1,2,3
Glyoxal, CHOCHO	15			1140	12	1,4
CH ₃ CO(CH ₂) ₈ CH ₃	15			826	12	1,3,4
1-hexadecyne, CH ₃ (CH ₂) ₁₃ C:CH	15			797	12	1,3
Ketine, N:C(CH ₃)CH:NC(CH ₃):CH	15			990	12	1,3
CH(NO ₂) ₃	15			1597	12	4
(H ₂ SiO ₃) _x	15			2200	12	
(CH ₃ CH ₂ CH ₂) ₂ SO	15				12	1,3
(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃ NH ₂	15,5			980	12	1,2,3
Ca(HS) ₂ ·6H ₂ O	15-18				12	4
NaOH·3,5H ₂ O	16	218	266	1220	7	5
2LiCl·2H ₂ O + Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O	16		230		11	3
C ₆ H ₅ CH:NNH ₂	16				12	1,2,3,4
CH ₂ OH(CH ₂) ₂ CH ₂ OH	16			1020	12	1,3
Caprilinsyre, CH ₃ (CH ₂) ₆ CO ₂ H	16,3	149	128	862	8	1,3
(CH ₃) ₂ CHCH ₂ CH:CHCOOH	16,5			942	12	1,3
(CH ₃) ₂ (CH ₂) ₁₀ NH ₂	16,5				12	1,3
CH ₃ COOH	16,6			1049	12	5
Paraffin n-Esadecano, C ₁₆ H ₃₄	16,7	237	183	774	4	(1)
1,2,4 tricholorobenzen	17			1574	2	6
LiCl·4C ₂ H ₅ OH	17				3	3
Propighenone, C ₆ H ₅ COC ₂ H ₅	16,5-17,5			1010	12	1,3

Bemærkninger:

- | | |
|-----------------|------------------------|
| 1. Brandfarligt | 5. Åtsende |
| 2. Giftigt | 6. Farligt ved brand |
| 3. Dyrt | (afgiver giftige dampe |
| 4. Ustabilt | el. brandnærende) |

Materiale	Smeltepunkt °C	Smeltevarme		Massee- fylde kg/m ³	Refer- rence	Bemærk- ninger
		kJ/kg	MJ/m ³			
47,7% KF + 52,2% H ₂ O	17				3	2
Na ₂ MnO ₄ · 10H ₂ O	17				12	4,3
(CH ₃) ₃ CC(CH ₃) ₂ OH	17				12	1,3
CH ₃ (CH ₂) ₉ NH ₂	17			951	12	1,3
[CH ₃ (CH ₂) ₅ CO] ₂ O	17			932	12	1,3,4
BrC ₄ H ₂ O · COOC ₂ H ₅	17			1528	12	1,3
(CH ₂ COCl) ₂	17			1395	12	2,3,4
(CHOH · COOC ₂ H ₅) ₂	17			1204	12	1,3
CCl ₃ CH ₂ OH	17,8			1550	12	2,3,5
Eddikesyre, CH ₃ COOH	17,9	187	196	1048	5	5
MnSO ₄ · 5H ₂ O	8-18			2103	12	smelte- punkt usikkert
Glaurin, C ₁₁ H ₂₃ COOC ₂ H ₄ OC ₂ H ₄ OH	17-18			960	12	
KF · 4H ₂ O	18	142?	330?		3 el. 5	2
22,6% NaCl, 7,6% Na ₂ SO ₄ , 69,8% H ₂ O	18				3	
n-hexadecane	18	234			9	1,(3)
LiF + Na ₂ CO ₃ · 10H ₂ O	18		394		11	2,3
2 LiNO ₃ · 3H ₂ O + MgSO ₄ · 7H ₂ O	18		188		11	3
CH ₃ (CH ₂) ₁₅ SH	18				12	1,2,3
[C ₂ H ₅) ₂ GeO] ₃	18				12	1,2,3
CH ₃ COO(CH ₂) ₁₅ CH ₃	18,5			858	12	1,3
Dimethyl succinate, (CH ₃ OOCCH ₂) ₂	19				3	1,3
Propiophenone, C ₆ H ₅ COC ₂ H ₅	19				3	1,3
Tetramethylene glycol, HO(CH ₂) ₄ OH	19				3	1,3
ReF ₆	19	80			10	2,3,4,5
LiNO ₃ · 3H ₂ O + NaJ · 2H ₂ O	19		176		11	3
Butyl stearate, C ₁₇ H ₃₅ COOC ₄ H ₉	19			856	12	1,(3)
C ₁₃ H ₂₇ CN	19			828	12	1,2

Bemærkninger:

- 1. Brandfarligt
- 2. Giftigt
- 3. Dyrt
- 4. Ustabilt
- 5. Ætsende
- 6. Farligt ved brand
(afgiver giftige dampe
el. brandnærende)

Materiale	Smeltepunkt °C	Smeltevarme		Massee- fyldes kg/m ³	Refer- rence	Bemærk- ninger
		kJ/kg	MJ/m ³			
C ₁₁ H ₃ OOC(CH ₂) ₂ COOCH ₃	19,5			1120	12	1,3
C ₆ H ₅ NHNH ₂	19,6			1098	12	1,2,3
Acetophenone, C ₆ H ₅ COCH ₃	19,7			1030	12	1,3
Na ₂ CrO ₄ · 10 · 4H ₂ O	20	163	242	1483	10	2
SrBr ₂ · 6H ₂ O	20	147			10	3
NaOH · 3½H ₂ O + KCl	20		343		11	5
HgH ₄ TeO ₆	20				12	2,3
Te(OC ₂ H ₅) ₄	20				12	3,4
(C ₄ H ₉) ₃ B ₃ O ₃	20				12	
(CH ₃ CO) ₂ S ₂	20				12	1,3
NO ₂ C ₆ H ₂ (CH ₃) ₃	20				12	1,3
C ₉ H ₁₁ N	20			1055	12	1,3
[CH ₃ (CH ₂) ₇] ₂ SO ₄	20,3			966	12	1,3,5
ClSO ₂ C ₆ H ₄ COCl	20,4				12	1,2,3,5
C ₆ H ₅ COOCH ₂ C ₆ H ₅	21			1114	12	1,3
C ₄ H ₇ O · COOH	21			1193	12	1,3
ClC ₆ H ₄ OC ₂ H ₅	21				12	1,3
C ₆ H ₅ CH ₂ C ₆ H ₄ OH	21				12	1,3
C ₂ H ₅ COC ₆ H ₅	21			1012	12	1,3
CH ₃ C ₆ H ₄ CH ₂ Br	21			1381	12	1,3
Phenyl methylcarbinol, C ₆ H ₅ CH(OH)CH ₃	21,4			1015	12	1,3
Polyglykol E600	20-25	128	140	1100	8	(3)
	22	127			2	
Polyetylenglycol 600, H(OC ₂ H ₂) _n OH	20-25	146	161	1103	5	(3)
CH ₃ CH ₂ CH:NOH	21,5			926	12	1,3,4
Paraffin n-eptadecano, C ₁₇ H ₃₆	21,7	172	134	778	4	(1)
Tetrahydrofurfurylate, CH ₃ · (CH ₂) ₁₆ COOCH ₂ · OCH ₂ · CH ₂ · CH ₂	22			917	12	1.3

Bemærkninger:

- 1. Brandfarligt
- 2. Giftigt
- 3. Dyrt
- 4. Ustabilt
- 5. Åtsende
- 6. Farligt ved brand
(afgiver giftige dampe
el. brandnærende)

Materiale	Smeltepunkt °C	Smeltevarme		Masses- fylde kg/m ³	Refer- rence	Bemærk- ninger
		kJ/kg	MJ/m ³			
31,2% CaCl ₂ , 14,2% MgCl ₂ , 54,6% H ₂ O	22				3	
21,3% Na ₂ CO ₃ , 16% K ₂ CO ₃ , 62,7% H ₂ O	22				3	
Dichlorodibromomethane, Cl ₂ CBr ₂	22				3	3, 4
LiF + BaNO ₂ · H ₂ O	22		-306		11	2,5, 3
LiBr · 2H ₂ O + KNO ₃	22		-268		11	3
Pb(C ₂ H ₃ O ₂) ₂ · 10H ₂ O	22			1690	12	2
NaHS · 3H ₂ O	22				12	4
C ₃ H ₇ C ₆ H ₄ OH	22			1009	12	1, 2, 3
N:CHN:CHCH:CH	22				12	1,2, 3, 4
C ₁₇ H ₃₅ COOCH ₂ C ₄ H ₇ O	22			917	12	(1, 3)
C ₆ H ₄ (OCH ₃) ₂	22,5			1084	12	1, 2, 3
CH ₃ CH:CHC ₆ H ₄ OCH ₃	22,5			994	12	1, 3
(CHOHCOOC ₄ H ₉) ₂	22,5			1087	12	1, 3
CH ₃ (CH ₂) ₁₅ CH ₃	22,5			778	12	1, (3)
CH ₃ (CH ₂) ₁₁ OH	22,6			831	12	1, 3
Paraffin, 20% olieindhold, type 5913 C18-C24	22-24	189	144	760	8	1
Na ₂ CrO ₄ · 10H ₂ O	23	164	243	1482	5	2
Heat pac Na ₂ SO ₄ · 10H ₂ O, NaCl, borax,	23	78	100	1280		
Sn(CH ₃) ₃	23			1570	12	1, 2, 3
C ₆ H ₄ CH:NCH:CH	23			1099	12	1, 3
CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COOC ₅ H ₁₁	23				12	1, 3
LiBr · 4C ₂ H ₅ OH	24				3	3
Cu(NO ₃) ₂ · 6 → 4H ₂ O	24	123			10	
MnF ₂ · 4H ₂ O	24	243			10	2
2LiBr · 2H ₂ O + Na ₂ SO ₄ · 10H ₂ O	24		109		11	3
LiBr · 3H ₂ O + RbNO ₃	24		96		11	3
Dodecylamine, C ₁₂ H ₂₅ NH ₂	24			800	12	
Na ₂ SO ₄ · 10H ₂ O + 2RbCl	24		255		11	1, 3
Na ₂ SO ₄ · 10H ₂ O + MgCl ₂ · 6H ₂ O	24		176		11	
KJ + NH ₄ Br	24		42		11	3
67% neopentyl glycol + 33% trimethylolpropan	24	61			14	*

* Omdannelsesvarmen i forbindelse med en strukturændring i den faste fase af materialet tænkes anvendt.

Bemærkninger:

- 1. Brandfarligt
- 2. Giftigt
- 3. Dyrt
- 4. Ustabilt
- 5. Åtsende
- 6. Farligt ved brand
- (afgiver giftige dampe el. brandnærrende)

Materiale	Smeltepunkt °C	Smeltevarme		Masseeffylde kg/m ³	Referencenr.	Bemærkningsnr.
		kJ/kg	MJ/m ³			
CaBr ₂ · 6H ₂ O + Ba(NO ₃) ₂ · H ₂ O	24		126		11	3,6
78,8% phenylsalicylate, C ₆ H ₅ OOCC ₆ H ₄ OH og 21,2% naphthalene, C ₁₀ H ₈	24				3	1,3
C ₆ H ₅ COSH	24				12	1,3,2
C ₆ H ₅ CH ₂ I	24			1733	12	1,3,4
Methylnaphthalene	24 (34) ?	147			1	1,3
Na ₂ SO ₄ · 7H ₂ O ₄	24,4				12	
NaClO · 5H ₂ O	24,5				12	6
C ₄ H ₃ OCH:CHCOOC ₂ H ₅	24,5			1089	12	1,3
CH ₂ :CH(CH ₂) ₈ COOH	24,5			908	12	1,3
NHCOCH ₂ CH ₂ CH ₂	24,6			1116	12	1,3
CCl ₂ FCCl ₂ F	24,65			1645	12	3
SrS ₄ · 6H ₂ O	25				12	3,4
Mn(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O	25	140	253	1820	3,6	3,6
Bu ₄ NF · 32H ₂ O	25				9	2,3
48,8% K ₂ CO ₃ , 4,8% Na ₂ CO ₃ , 46,4% H ₂ O	25				3	
53,1% Ni(NO ₃) ₂ , 15,5% NH ₄ NO ₃ , 31,4% H ₂ O	25				3	6
38,3% CaCl ₂ , 9,4% MgCl ₂ , 52,3% H ₂ O	25				3	
t-butyltrichloracetate, (CH ₃) ₃ COOCCl ₃	25				3	1,2,3
64,6% benzophenone, C ₆ H ₅ COC ₆ H ₅ , 35,4% diphenyl, C ₆ H ₅ C ₆ H ₅	25				3	1
2KBr + BaJ ₂ · H ₂ O	25		155		11	2,3
KNO ₃ + CsJ	25		71		11	3,6
2NH ₄ Br + BaJ ₂ · 6H ₂ O	25		188		11	2,3
CaHPO ₄ · 2H ₂ O	25			2306	12	
TlCl ₃	25				12	2,3
(C ₆ H ₅) ₂ BBr	25				12	1,3
C ₁₀ H ₁₀	25			998	12	1,3
p-bromotoluene	25,5			1400	12	1,3
RuO ₄	25,5			3290	12	2,3,4,6

Bemærkninger:

- | | |
|-----------------|------------------------|
| 1. Brandfarligt | 5. Åtsende |
| 2. Giftigt | 6. Farligt ved brand |
| 3. Dyrt | (afgiver giftige dampe |
| 4. Ustabilt | el. brandnærende) |

Materiale	Smeltepunkt °C	Smeltevarme		Massee- fylde kg/m ³	Refer- rence	Bemærk- ninger
		kJ/kg	MJ/m ³			
Tert-butyl alcohol, 2-methyl-2 propanol, trimethylcarbinol, (CH ₃) ₃ COH	25,5			789	12	3
BaI ₂ · 6H ₂ O	25,7				12	2,3
Propionic acid, dl-2-bromopropanoic acid, CH ₃ CHBrCOOH	25,7			1700	12	1,2,3
Diphenyl methan, (C ₆ H ₅) ₂ CH ₂	26	106	106	1000	3,8,12	1,3
2LiJ · 3H ₂ O + Rb ₂ SO ₄ ⇌ Li ₂ SO ₄ · H ₂ O + 2RbJ	26		-46		11	3
2LiNO ₂ · H ₂ O + Na ₂ SO ₄ · 10H ₂ O ⇌ Li ₂ SO ₄ · H ₂ O + 2NaNO ₂	26		431		11	3,6
Anacardic acid, C ₂₂ H ₃₂ O ₃	26				12	1,3
Hydrazine, benzyl-, C ₆ H ₅ CH ₂ NHNH ₂	26				12	1,2,3
Isothiocyanic acid, p-tolylester, CH ₃ C ₆ H ₄ NCS	26			1087	12	1,2,3,6
Lactic acid, d-2-hydroxypropanoic acid, CH ₃ CHOHCOOH	26			1249	12	
1-octadecyne, hexadecylacetylene, CH:C(CH ₂) ₁₅ CH ₃	26			796	12	1,3
Phenol, O-aminothio-, 2-aminobenzene thiol, NH ₂ C ₆ H ₄ SH	26				12	1,2,3
Phenol, m-propyl, C ₃ H ₇ C ₆ H ₄ OH	26				12	1,2,3
p-toluidine, 2-bromo-, 2-bromo-4-methylaniline, Br(CH ₃)C ₆ H ₃ NH ₂	26			1510	12	1,2,3
2,4-xylenol, 2,4-dimethylphenol, (CH ₃) ₂ C ₆ H ₃ OH.	26			1036	12	1,2,3
Palmitonitrile, hexadecanenitrile, C ₁₅ H ₃₁ CN	26			822	12	1,2,3
60% neopentyl glycol + 40% trimethylolethan	26	76	81	1071	14	*
GeBr ₄	26,1			3132	12	1,2,3,4
Ether, isoamyl 2-naphthyl,						
C ₁₀ H ₇ OCH ₂ CH ₂ CH(CH ₃) ₂	26,5			1016	12	1,3
H(H ₂ PO ₂)	26,5			1493	12	(3?)

* Omdannelsesvarmen i forbindelse med en strukturændring i den faste fase af materialet tænkes anvendt.

Bemærkninger:

- | | |
|-----------------|--|
| 1. Brandfarligt | 5. Etsende |
| 2. Giftigt | 6. Farligt ved brand |
| 3. Dyrt | (afgiver giftige dampe
el. brandnærrende) |
| 4. Ustabilt | |

Materiale	Smeltepunkt °C	Smeltevarme		Massee- fyerde kg/m ³	Refer- rence	Bemærk- ninger
		kJ/kg	MJ/m ³			
FeBr ₃ · 6H ₂ O	27				3	4
Diphenyl ether, C ₆ H ₅ OC ₆ H ₅	27				3	1,3
95,5% CaCl ₂ · 6H ₂ O + 4,5% KCl	27	324			5	
Acetamide/urea	27	163			9	
ICl	27	46	147	3182	10,12	2,3,4
H ₃ PO ₂	27	163			10	(3?)
Na ₂ SO ₄ · 10H ₂ O + 2KNO ₃ ⇌ 2NaNO ₃ + K ₂ SO ₄	27		310		11	6
SrBr ₂ · 6H ₂ O + Ba(NO ₂) ₂ · H ₂ O	27		130		11	2,3,6
HAuBr ₄ · 5H ₂ O	27				12	3,4
Anisoyl chloride, p-methoxybenzoyl chloride, CH ₃ OC ₆ H ₄ COCl	27				12	1,3,5
Benzene, 1-fluoro-4-nitro, FC ₆ H ₄ NO ₂	27			1330	12	2,3,6
Benzyl, m-nitro, NO ₂ C ₆ H ₄ CH ₂ OH	27				12	1,3,6
Borneocamphor, acetate, dl-bornyl acetate, C ₁₀ H ₁₇ OOCCH ₃	27			985	12	1,3
dodecylamine, pri-n-dodecylamine, CH ₃ (CH ₂) ₁₁ NH ₂	27				12	1,3
Elaidic acid, dibromide, θ,L-dibromostearic acid, C ₁₇ H ₃₃ Br ₂ COOH	27				12	1,3
3,4-hexanediol, 3-4-diethyl, tetraethylene-glycol, (C ₂ H ₅) ₂ COHCOHC(C ₂ H ₅) ₂	27				12	1,3
Isobutyrophenone, (CH ₃) ₂ CBrCOC ₆ H ₂ (CH ₃) ₃	27				12	1,3
Putrescine, 1,4-butanediamine, (NH ₂ (CH ₂) ₄ NH ₂	27				12	1,2,3
Resorcinol, 1,3-benzenedithiol, C ₆ H ₄ (SH) ₂	27				12	1,2,3
Tridecylamine, 1-aminotridecane, CH ₃ (CH ₂) ₁₂ NH ₂	27				12	1,2,3
p-tert-butyl-o-cresol, (OH)C ₆ H ₃ CH ₃ C(CH ₃) ₃	27			969	12	1,2,3
Furfuryl fyroate, C ₄ H ₃ OCO ₂ CH ₂ C ₄ H ₃ O	27,5			1330	12	1,3

Bemærkninger:

- | | |
|-----------------|---|
| 1. Brandfarligt | 5. Etsende |
| 2. Giftigt | 6. Farligt ved brand |
| 3. Dyrt | (afgiver giftige dampe
el. brandnærende) |
| 4. Ustabilt | |

Materiale	Smeltepunkt °C	Smeltevarme		Massee- fyldes- kg/m ³	Ref- rence	Bemærk- ninger
		kJ/kg	MJ/m ³			
x-phenyl diphenyl ether, C ₆ H ₅ OC ₆ H ₄ C ₆ H ₅	27,6			1109	12	1,3
Monoethyl adipate, C ₂ H ₅ OOC(CH ₂) ₄ COOH	28				3	1,3
Octadecano, C ₁₈ H ₃₈	28	244	189	774	4,8	1,3
Polyisoprene	28	63	63	1000	13	1
2LiBr·2H ₂ O+Ba(NO ₂) ₂ ·H ₂ O \rightleftharpoons 2LiNO ₂ ·H ₂ O+BaBr ₂ ·2H ₂ O	28		-360		11	2,3,6
2LiNO ₃ ·3H ₂ O+Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O \rightleftharpoons Li ₂ SO ₄ ·H ₂ O+NaNO ₃	28		314		11	3,6
2LiNO ₃ ·3H ₂ O+(NH ₄) ₂ SO ₄	28		1076		11	3,6
Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O+2NH ₄ NO ₃ \rightleftharpoons 2NaNO ₃ +(NH ₄) ₂ SO ₄	28		-444		11	6
2RbNO ₃ +SrJ ₂ ·6H ₂ O \rightleftharpoons 2RbJ+Sr(NO ₃) ₂	28		80		11	3,6
PH ₄ Cl ₄	28				12	3
Na ₂ HAsO ₄ ·12H ₂ O	28			1736	12	2,3
(C ₅ H ₁₁) ₂ SnCl ₂	28				12	2,3
Methyl p-totyl ketone, CH ₃ COC ₆ H ₄ CH ₃	28			989	12	1,3
1,3-benzenediacetronitrile, C ₆ H ₄ (CH ₂ CN) ₂	28				12	1,2,3
Diethylolamine, HN(CH ₂ CH ₂ OH) ₂	28			1097	12	*
Phorone, CO[CH:C(CH ₃) ₂] ₂	28			885	12	1,3
Toluene, p-totyl bromide, BrC ₆ H ₄ CH ₃	28			1390	12	1,3
Hendecyl methyl ketone, CH ₃ CO(CH ₂) ₁₀ CH ₃	28			823	12	1,3
Phenetole, C ₆ H ₅ OCH ₂ CH ₂ Cl	28				12	1,3
Methyl p-toluenesulfonate, CH ₃ C ₆ H ₄ SO ₃ CH ₃	28				12	1,2,3
1-bromo-octadecane, CH ₃ (CH ₂) ₁₇ Br	28,5				12	1,3
Cs	28,5	16	29	1836	12	3,1
Furan, C ₄ H ₃ O·NO ₂	28,8				12	1,2,3,6
CaCl ₂ ·6H ₂ O	29	171	256	1496	8	
Methylpalmitat	29					1,3
57,8% LiNO ₃ , 42,2% H ₂ O	29				3	3,6
2KNO ₃ +MgCl ₂ ·6H ₂ O \rightleftharpoons 2KCl+Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	29		8		11	6
ReOCl ₄	29				12	3
Benzyl, ClC ₆ H ₄ CH ₂ Cl	29				12	3

* Krystalliserer vanskeligt, meget afhængigt af bl.a. renhed.

Bemærkninger:

- 1. Brandfarligt
- 2. Giftigt
- 3. Dyrt
- 4. Ustabilt
- 5. Etsende
- 6. Farligt ved brand
(afgiver giftige dampe
el. brandnærrende)

Materiale	Smeltepunkt °C	Smeltevarme		Massee- fylde kg/m ³	Ref- rence	Bemærk- ninger
		kJ/kg	MJ/m ³			
Biphenyl, C ₆ H ₅ C ₆ H ₄ OCH ₃	29				12	1,3
Borneo camphor, CH ₃ COOC ₁₀ H ₁₇	29			986	12	3,1
1-bornyl acetate, C ₁₀ H ₁₇ OOCCH ₃	29			986	12	3,1
Phenol, C ₂ H ₅ OC ₆ H ₄ OH	29				12	1,2,3
Styrene, NO ₂ C ₆ H ₄ CH:CH ₂	29				12	1,2,3,4
Thiophene, C ₄ HBr ₃ S	29				12	1,2,3,4
Tetradecylamine, C ₁₄ H ₂₉ NH ₂	29			800	12	1,3
Tetrachlorothiophene, C ₄ Cl ₄ S	29,1			1703	12	1,2,3
Hendecanoic acid, CH ₃ (CH ₂) ₉ COOH	29,3			891	12	1,3
Palmitic acid, C ₁₅ H ₃₁ COOCH ₃	29,5				12	1,3
p-tolunitrite, CH ₃ C ₆ H ₄ CN	29,5			980	12	1,2,3
Apiole, CH ₂ :CHCH ₂ C ₆ H(OCH ₃) ₂ (CH ₂ O ₂)	29,5			1015	12	1,3
Cyclohexyl stearate, (CH ₂) ₅ CHOOC ₁₇ H ₃₅	28-29			925	12	1,3
Stearic acid, C ₁₇ H ₃₅ COO(CH ₂) ₄ CH ₃	30			860	12	
o-xylene, NO ₂ C ₆ H ₃ (CH ₃) ₂	30			1139	12	1,3,6
(C ₂ H ₅) ₄ NCl·4H ₂ O	30					3
59,8% diphenylethan, C ₆ H ₅ CH ₂ CH ₂ C ₆ H ₅ ,						
40,2% diphenyl, C ₆ H ₅ ·C ₆ H ₅	30				3	1
45,6% K ₂ CO ₃ , 6,9% Na ₂ CO ₃ , 47,5% H ₂ O	30				3	
LiNO ₃ ·3H ₂ O	30	296	425	1430	3,5,8	3,6
Hexahyd-obenzoic acid, C-C ₆ H ₁₁ COOH	30				3	1,3
Gallium	30	80	469	5863	5	3,6
2LiCl·2H ₂ O + K ₂ SO ₄ ⇌ Li ₂ SO ₄ ·H ₂ O + 2KCl	30		360		11	3
LiBr·2H ₂ O + NH ₄ Cl ⇌ LiCl·H ₂ O + NH ₄ Br	30		59		11	3
Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O + 2CsCl ⇌ 2NaCl + Cs ₂ SO ₄	30		293		11	3
2NaCl+Ba(NO ₃) ₂ ·H ₂ O ⇌ 2NaNO ₃ +BaCl ₂ ·2H ₂ O	30		-46		11	2,6
Bi(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O	30			2830	12	3,6
N ₂ O ₅	30			1642	12	2,3,4,5,6
POBr ₂ Cl	30			2450	12	2,3,4,5
Na ₂ O ₂ ·8H ₂ O	30				12	3,6
TeSO ₃	30				12	3,4

Bemærkninger:

- 1. Brandfarligt
- 2. Giftigt
- 3. Dyrt
- 4. Ustabilt
- 5. Åtsende
- 6. Farligt ved brand
(afgiver giftige dampe
el. brandnærrende)

Materiale	Smeltepunkt °C	Smeltevarme		Massee- fylde kg/m ³	Refer- rence	Bemærk- ninger
		kJ/kg	MJ/m ³			
Diacetyl peroxide, $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}_2$	30				12	1,3,6
Benzoic acid, $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOC}_2\text{H}_5$	30				12	1,3
o-cresol, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$	30			1047	12	1,2,3
Amylhexylcarbinol, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CHOH}(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$	30				12	1,3
Capric acid, $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{COOH}$	30			855	12	1,3
$\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	18-30	216	465	2156	12	
Trithio carbonic acid, $\text{CS}(\text{SH})_2$	20-30				12	2,3,4
1-octadecane thiol, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{SH}$	20-30				12	1,3
Glyceryl monooleate, $\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{OHCH}_2\text{OOC}(\text{CH}_2)_{17}\text{CH:CH}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$	26-30			950	12	1,(3)
Polyethylene glycol 300 monostearate, $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OOC}(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3$	26-30			1030	12	1,(3)
Polyethyleneglycol 600 monostearate, $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{12}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OOC}(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3$	29-35			1010	12	1,(3)
Polyethyleneglycol 200 monostearate, $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OOC}(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3$	26-31			1020	12	1,(3)

Bemærknings:

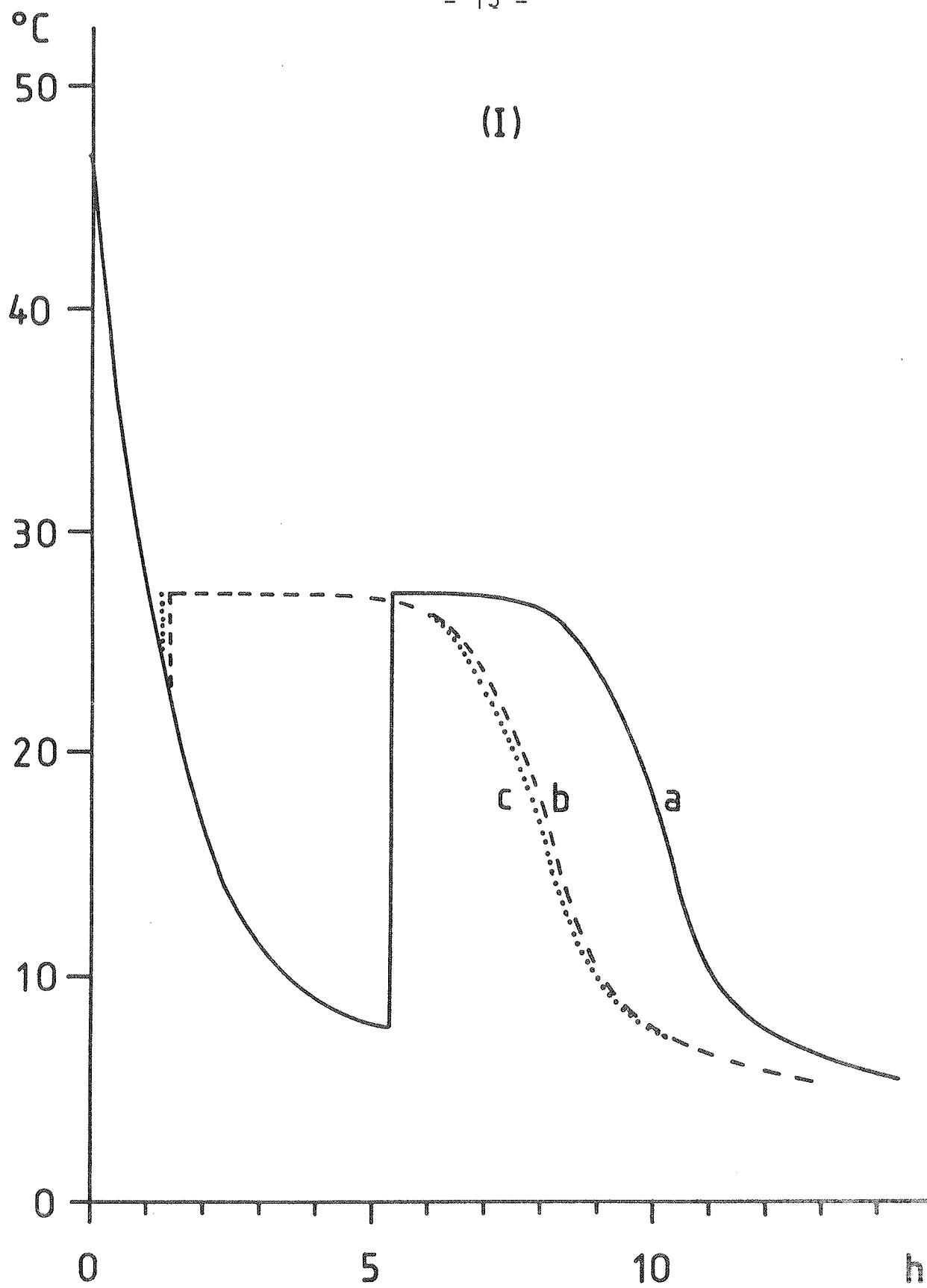
- 1. Brandfarligt
- 2. Giftigt
- 3. Dyrt
- 4. Ustabilt
- 5. Åtsende
- 6. Farligt ved brand
(afgiver giftige dampe
el. brandnærende)

Følgende materialer blev undersøgt:

(I)	95,5% $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - 4,5% KCl	Smp.	27°C
(II)	31,2% CaCl_2 - 14,2% MgCl_2 - 54,6% H_2O	-	22°C
(III)	21,3% Na_2CO_3 - 16,0% K_2CO_3 - 62,7% H_2O	-	22°C
(IV)	48,8% K_2CO_3 - 4,8% Na_2CO_3 - 46,4% H_2O	-	25°C
(V)	38,3% CaCl_2 - 9,4% MgCl_2 - 52,3% H_2O	-	25°C
(VI)	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-	25°C
(VII)	45,6% K_2CO_3 - 6,9% Na_2CO_3 - 47,5% H_2O	-	30°C
(VIII)	22,6% NaCl - 7,6% Na_2SO_4 - 69,8% H_2O	-	18°C
(IX)	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ + $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	-	24°C

Til undersøgelse af faseovergangene benyttedes et dobbeltvægget glaskalorimeter, udstyret med varmelegeme, omrører og et Ni/Cr-alumel termoelement. Opstillingen var anbragt i et lokale med temperaturen 5°C. 100 g af materialet blev smeltet ved $\sim 50^\circ\text{C}$ og efterladt til frivillig afkøling, mens temperaturen registreredes som funktion af tid. Denne målemetode giver oplysninger om temperaturer for faseomdannelser og om relative varmefylder og smeltevarmer.

Afkølingskurven for (I) måltes først, idet smeltevarmen var kendt fra litteraturen (324 MJ/m^3). Resultaterne fra tre termiske cycler ses af Fig. 1. Ved første afkøling forblev smelten underafkølet op til 20°C i ialt ca. 4 timer, hvor krystallisation skete uden podning. Ved de to efterfølgende termiske cycler var underafkølingen kun nogle få grader og af kort varighed. De tre målinger udførtes på samme system, og afkølingerne begyndte, efter at smelten var holdt ved ca. 70°C i 2 timer, hvorefter der ikke var tegn på krystallinsk materiale.



Figur 1. Afkølingskurver for saltblanding (I), bestående af 95,5% $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ og 4,5% KCl. a, b, c refererer til hhv. 1., 2. og 3. termiske cyclus.

Afkølingskurver for (II) fremgår af Fig. 2. Det rapporterede smeltepunkt på 22°C passeredes, og først ved 8°C sker en krystallisation (konstant temperatur i en time), hvorefter udfældning af en anden fase spontant begynder (smp. ca. 20°C). Efter første cyclus udtoges nogle få mg fast materiale til podning under anden cyclus. Det skete efter afkøling til 18°C, men medførte ikke umiddelbart krystallisation.

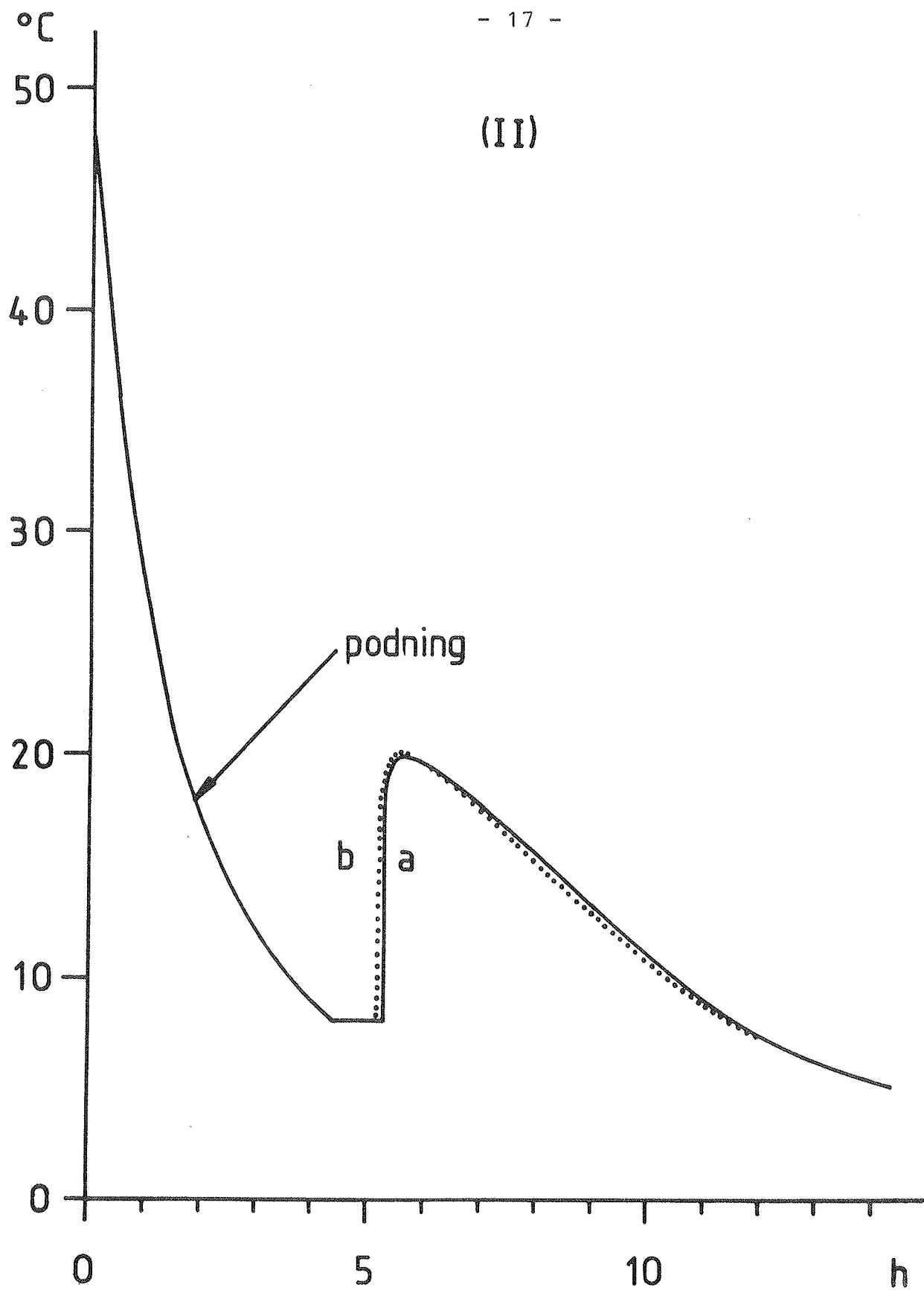
Ingen af de øvrige systemer viste tegn på faseovergang i intervallet 50-55°C, hverken i form af plateauer eller knæk på afkølingskurverne. I alle systemer, bortset fra (VI), tilsattes pudekrystaller af de rene udgagngsmaterialer (i mangel af bedre) efter endt afkøling. Dette var uden effekt. Afkølingskurven for (III), som ses i Fig. 3, er typisk. Der ses kun mindre forskelle i afkølingshastighederne, som kan tilskrives forskelle i varmefylder.

(VI), $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, kræver en særlig bemærkning. Den i listen omtalte faseovergang ved 25°C refererer ifølge litteraturen ikke til en smeltning men en overgang til hydroxylapatit og en næsten ren vandfase. I helt rene systemer sker dette ved 36°C. Ved tilsætning af lidt ekstra vand kan denne overgangstemperatur sænkes til min. 25°C. Ligevægte omtales som meget langsomme (uger), hvilket er i overensstemmelse med resultaterne fra en termisk cyclus udført her.

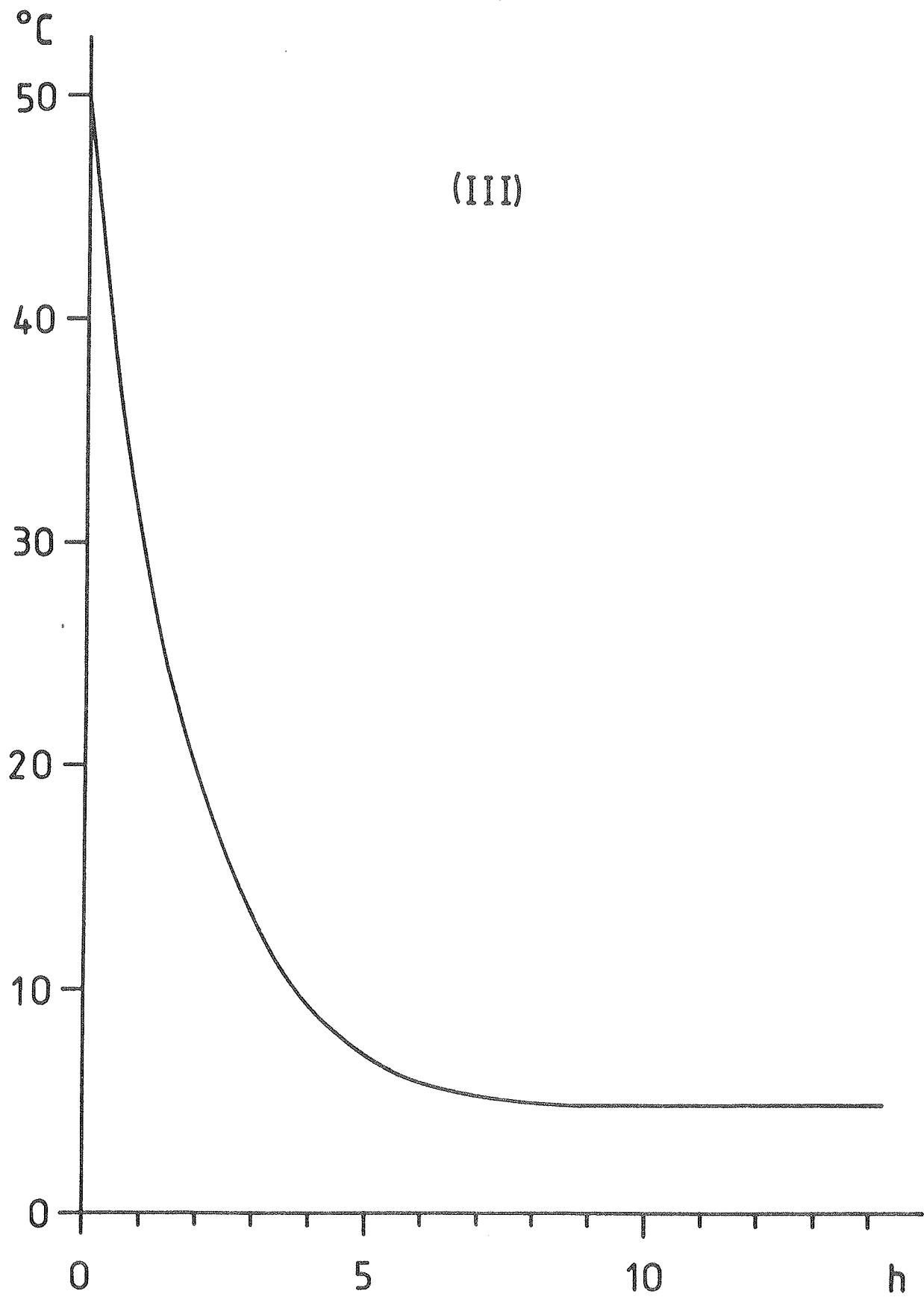
Konklusionen af de gennemførte forsøg er, at kun saltblanding (I), bestående af 95,5% $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ og 4,5% KCl, synes lovende som varmelagermateriale under de givne betingelser. Underafkøling kan måske forekomme, men kan sikkert forhindres med en "kold finger". Bemærk, at den anførte smeltevarme ikke er kontrolleret ved disse målinger.

Saltblanding (II) synes tæt på at være helt uegnet, dels på grund af underafkøling, dels på grund af den lille smeltevarme, som anslås at være ca. 1/3 af smeltevarmen for (I). (III) - (VIII) er uanvendelige. Årsagen til at vore målinger

(II)



Figur 2. Afkølingskurver for saltblanding (II), bestående af 31,2% CaCl_2 , 14,2% MgCl_2 og 54,6% H_2O . a og b refererer til hhv. 1. og 2. termiske cyclus.



Figur 3. Afkølingskurve for saltblanding (III), bestående af 21,3% Na_2CO_3 , 16,0% K_2CO_3 og 62,7% H_2O .

på de fleste af disse systemer ikke svarer til litteraturens angivelser er måske, at deres sammensætning er meget kritisk. Til fremstillingen må anvendes enten vandfrie salte, som er hygroskopiske, eller salthydrater, som let afgiver vand. Hvis denne forklaring er holdbar, vil disse blandinger under alle omstændigheder være vanskelige at håndtere i en større produktion.

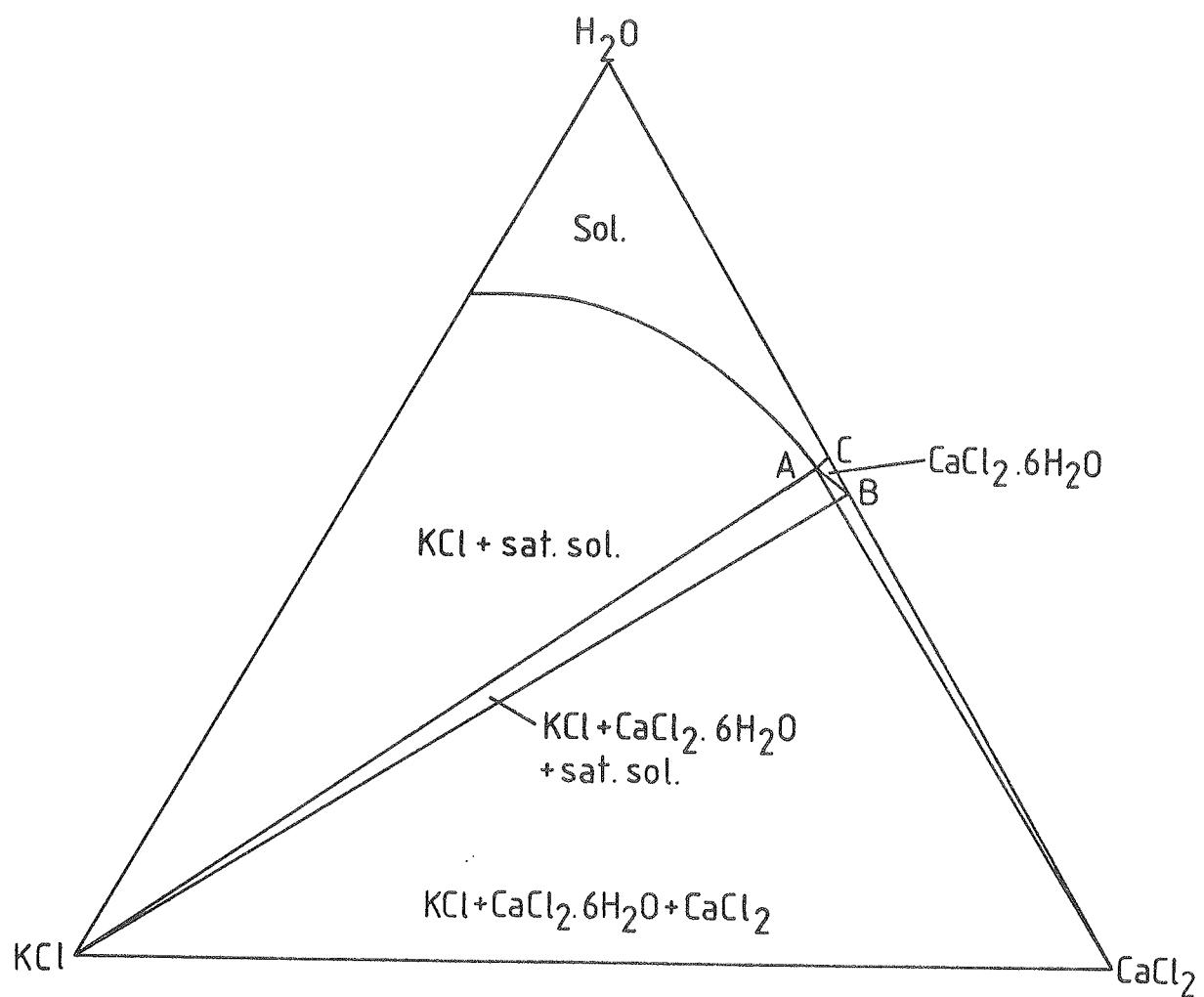
2.1 Det ternære system $\text{CaCl}_2 - \text{KCl} - \text{H}_2\text{O}$

Smeltevarmen for blandingen bestående af 95,5% $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ og 4,5% KCl er anført til 324 MJ/m^3 i tabel 1. Denne værdi er uventet høj sammenlignet med 256 MJ/m^3 , gældende for ren $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i samme tabel. Sidstnævnte værdi er en næsten klassisk størrelse og er i overensstemmelse med litteraturens angivelser omkring 41 cal/g.

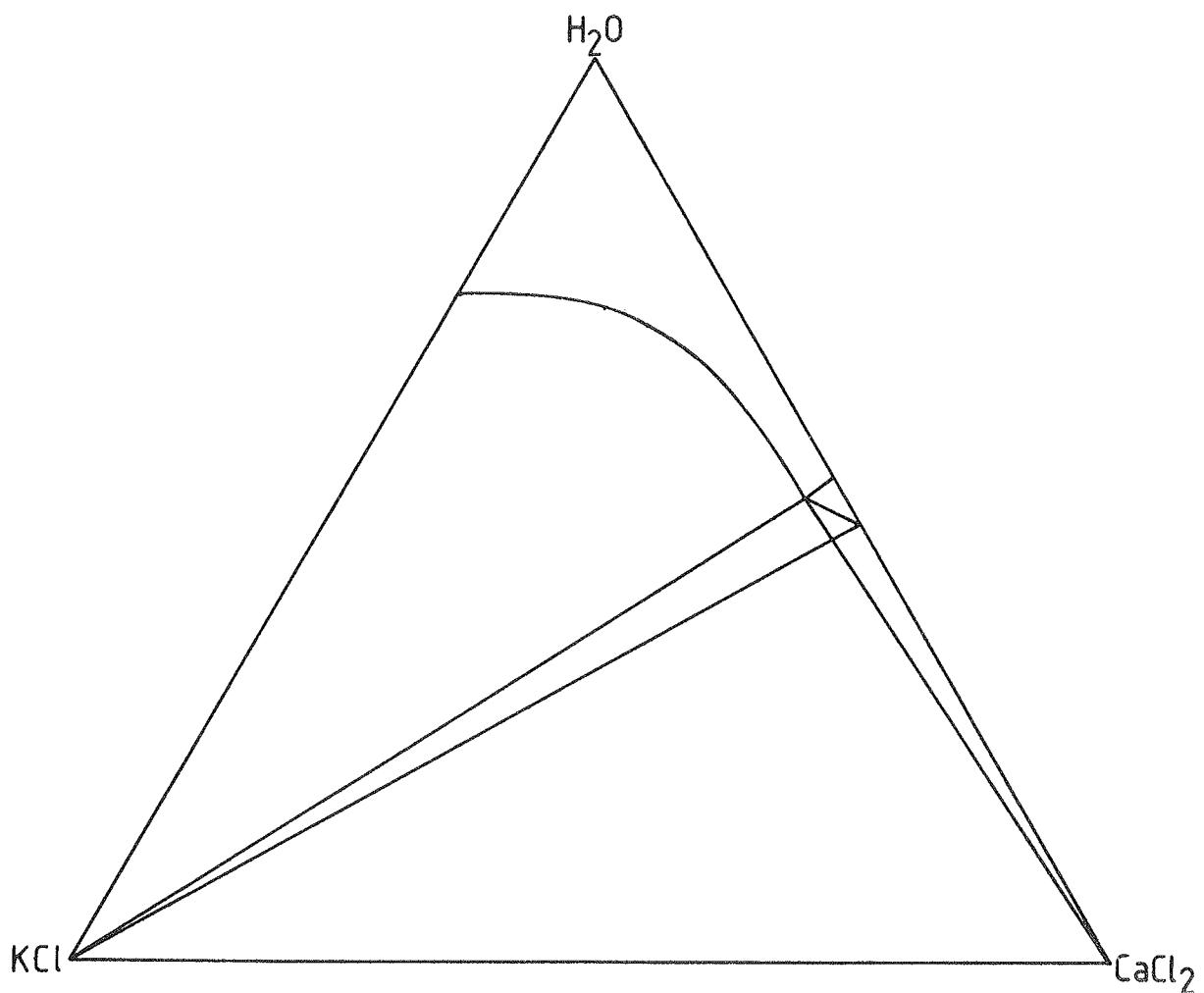
De relative smeltevarmer for blanding (I) og ren $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bestemtes i det tidligere benyttede calorimeter. Begge afkølingskurver forløb som i Fig. 1 med tilsvarende indledende underafkøling for begge systemer. Ved 3. termiske cyclus var underafkølingen næsten forsvundet. Eneste forskel på de to systemer var smeltepunkterne hhv.: 27°C og $28,5^\circ\text{C}$. På dette grundlag anslås smeltevarmen for system (I) til 240 MJ/m^3 , svarende til 94% af værdien for ren $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Det er i rimelig overensstemmelse med systemernes sammensætning, idet KCl i nævnte forhold ikke forventes at bidrage væsentligt til massefylde eller smeltevarme.

Ovennævnte undersøgelser synes at tyde på, at blandinger bestående af CaCl_2 , KCl og H_2O kan være velegnede som varmelagringsmaterialer til solvægindbygning. Disse blandinger er derfor undersøgt nærmere.

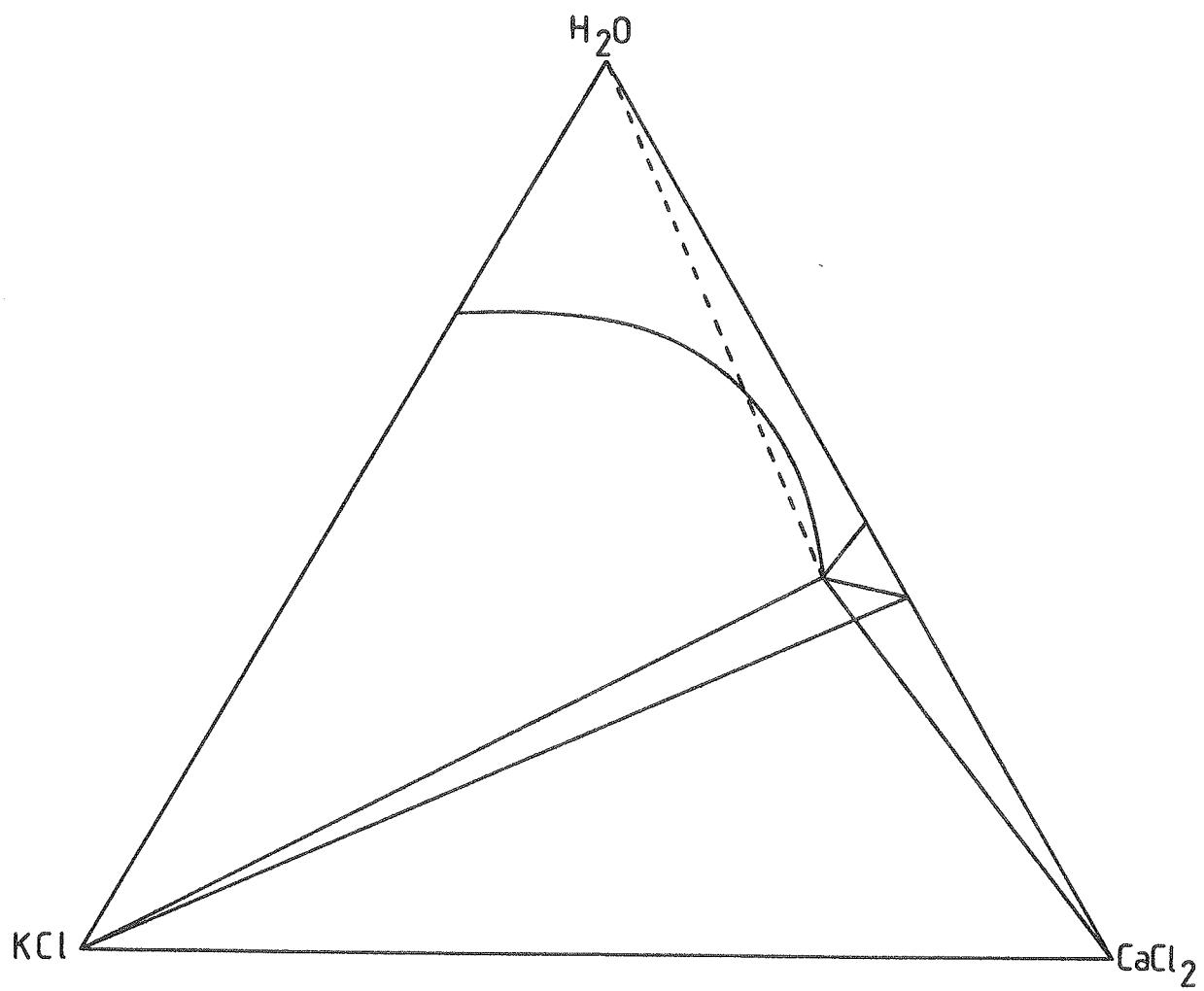
Fasediagrammerne for det ternære system $\text{CaCl}_2 - \text{KCl} - \text{H}_2\text{O}$ ved temperaturerne 20 , 25 og 35°C er vist i henholdsvis Fig. 4, 5 og 6. Sammensætningerne af de isotermt invariante punkter A er vist i Fig. 7. Ved 20 og 25°C svarer området ABC til bund-



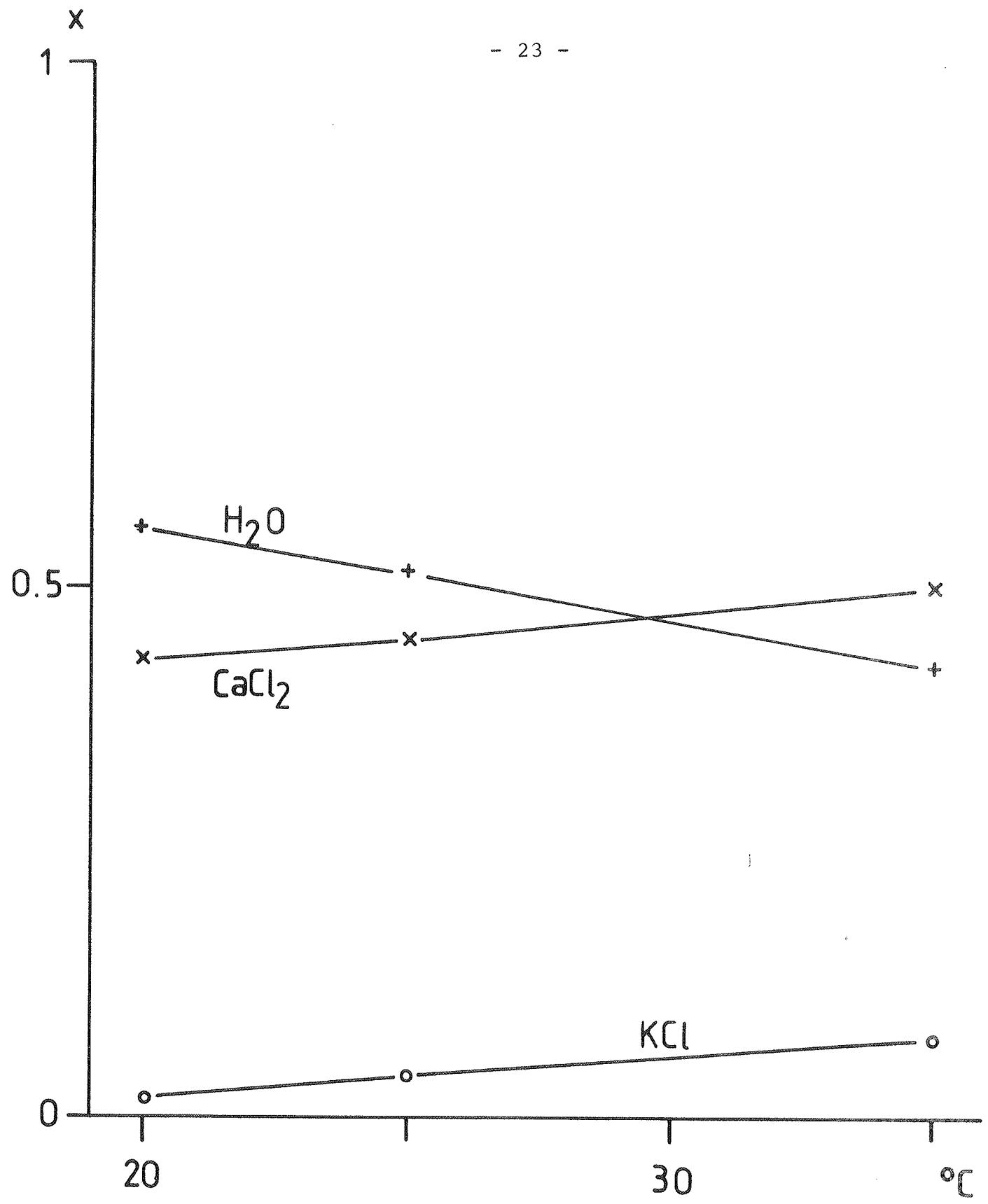
Figur 4. Fasediagram for det ternære system
 $\text{CaCl}_2 - \text{KCl} - \text{H}_2\text{O}$ ved 20°C .



Figur 5. Fasediagram for det ternære system
 CaCl_2 - KCl - H_2O ved 25°C .



Figur 6. Fasediagram for det ternære system
 CaCl_2 - KCl - H_2O ved 35°C .



Figur 7. Sammensætningerne af de isotermt
invariante punkter A.

fase af $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ved 35°C til $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. De fundne isotermpunkter svarer til følgende sammensætninger:

	<u>20°C</u>	<u>25°C</u>	<u>35°C</u>
$x_{\text{H}_2\text{O}}$	0.555	0.514	0.422
x_{CaCl_2}	0.434	0.451	0.504
x_{KCl}	0.013	0.035	0.072

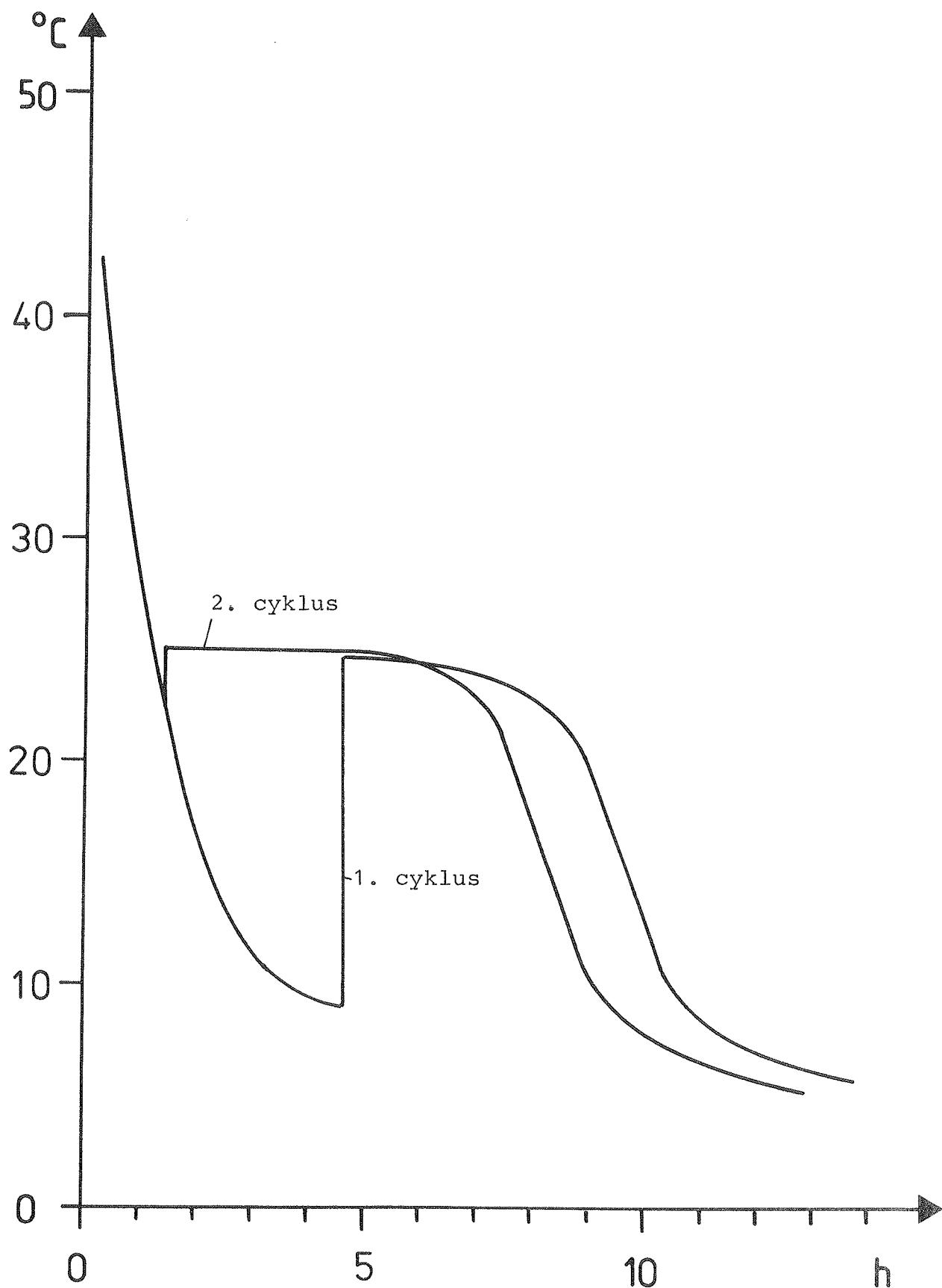
I det undersøgte temperaturområde er der ikke evidens for dannelse af ternære forbindelser.

Den målte afkølingskurve for et system med sammensætning 95,5% $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - 4,5% KCl fremgår af Fig. 1. Fasediagrammerne antydede fordel m.h.t. lavere smeltepunkt ved forøgelse af vandindholdet. Ovnnævnte sammensætning svarer til $x_{\text{H}_2\text{O}} 0.471$, $x_{\text{CaCl}_2} 0.484$ og $x_{\text{KCl}} 0.045$. Derfor undersøges afkølingskurven for en blanding svarende til isotermpunktet ved 25°C . Resultatet fremgår af Fig. 8. Første termiske cyclus viser udpræget underafkøling. På grundlag af anden termiske cyclus findes smp. omkr. 25°C , og smeltevarmen anslås til 220 MJ/m^3 .

I Proc IEA Workshop (1984) er iøvrigt nævnt et kvaternært system CaCl_2 - KCl - NaCl - H_2O med samme smeltevarme som $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Denne anføres at være 284 MJ/m^3 , en ret høj værdi sammenlignet med tidlige opgivelser omkring 256 MJ/m^3 . Desuden foreslås en del egnede podematerialer. Dette system er dog ikke nærmere undersøgt.

2.2 Velegnede materialer til solvægindbygning

Konklusionen af undersøgelserne er, at blandinger bestående af CaCl_2 , KCl og H_2O synes at være velegnede som varmelagringsmateriale i forbindelse med solvægsindbygning. Blandingen kan vælges, så man opnår et ønsket smeltepunkt, og smeltevarmen er rimelig høj. Der er dog behov for fuldkala forsøg for at klarlægge, om der opstår problemer i forbindelse med driften af solvægge, som anvender sådanne blandinger for at forøge varmelagringskapaciteten. Ud over disse blandinger tyder undersøgelserne ikke på, at der findes andre velegnede materialer til solvægsindbygning.



Figur 8. Afkølingskurver for saltblanding bestående af 45,1% CaCl_2 , 3,5% KCl og 51,4% H_2O .

3. Forsøgssmeltevarmelager til aktive luftsolvarmeanlæg

3.1 Opbygning af forsøgsvarmelager

Forsøgsvarmelageret består af glaubersalt placeret i en varmeoptager fra firmaet Aidt Miljø ApS. Varmeoptageren er en speciel flexslange af profilerede polypropylenrør. Rørene er oprullet i en spiral.

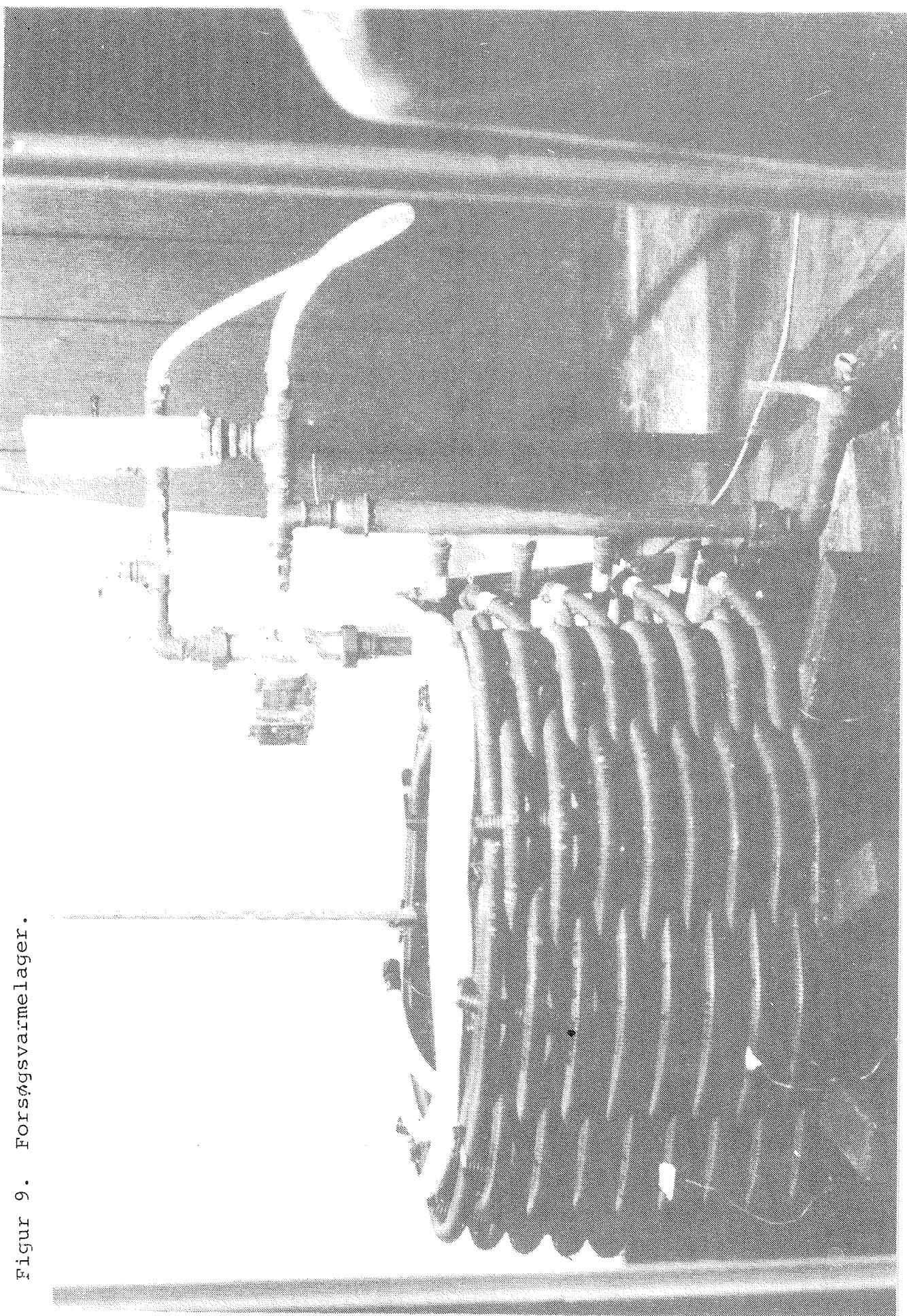
Lagerets data fremgår af tabel 2, og forsøgsvarmelageret er vist på figur 9.

Længde af profilerede rør	100 m
Udvendig diameter af profilerede rør	25 mm
Min/max indvendig diameter af profilerede rør	21/23 mm
Spiralhøjde	50 cm
Spiraldiameter	80 cm
Masse af glaubersalt, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	50 kg

Tabel 2. Data for forsøgsvarmelager.

Forsøgsvarmelageret er forsynet med gennemsigtige plastslinger over varmeoptagerens øverste vinding. Hermed muliggøres en inspektion af lageret. Det er muligt at se, hvorledes smelting og styrkning udvikler sig under en opvarmnings/afkølingscyklus. Desuden kan det konstateres, om der opstår af blandingsproblemer. Rørsystemet er forsynet med en åben ekspansionsbeholder og en lille cirkulationspumpe, som kan cirkulere smeltet glaubersalt i rørene.

Glaubersalt, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, smelter ligesom de fleste andre salthydrater inkongruent. Der er derfor knyttet af blandings/stabilitetsproblemer til anvendelsen af glaubersalt, hvis beholderhøjden er for stor. Glaubersalts materialedata, dets inkongruente smeltemåde og det dermed knyttede af blandings/stabilitetsproblem er nøje beskrevet i [15], [16], [17], [18] og [19].



Figur 9. Forsøgsvarmelager.

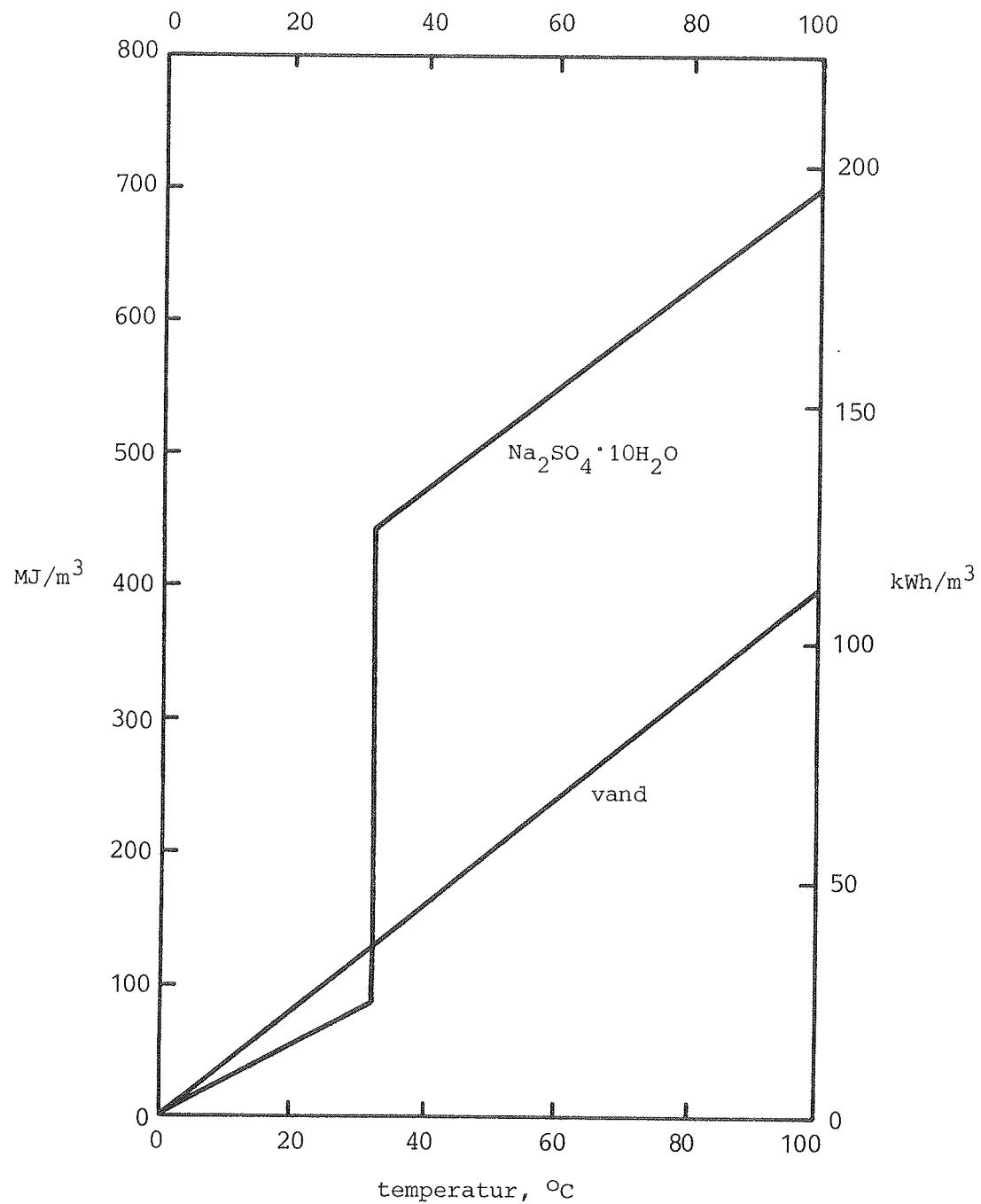
Glaubersaltets materialedata er angivet i tabel 3, og varmeindholdet af glaubersalt og vand er vist på figur 10 i temperaturintervallet 0-100°C.

Salt	Smeltepunkt	Smeltevarme	Massefylde	Varmefylde flydende	Varmefylde fast	Pris
Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O	32°C	251 kJ/kg	1410 kg/m ³	2910 J/kg°C	1930 J/kg°C	~1 kr/kg

Tabel 3. Materialedata for glaubersalt.

I [20] er beskrevet forsøg med glaubersalt med forskellige beholderhøjder. Man fandt, at stabilitetsproblemet opstår, når beholderens højde er større end 9 mm. Da den reelle lagerhøjde i forsøgsvarmelageret varierer mellem 21 mm og 23 mm, må det derfor forventes, at der opstår stabilitetsproblemer, hvis det smeltede glaubersalt ikke cirkuleres i rørene for at skabe omrøring i varmelagringsmaterialet og dermed forhindre afblanding.

Varmelageret var placeret i et forsøgsrum, hvor temperaturen kan styres rimeligt nøjagtigt.



Figur 10. Varmeindhold af glaubersalt og vand i temperaturintervallet 0-100°C.

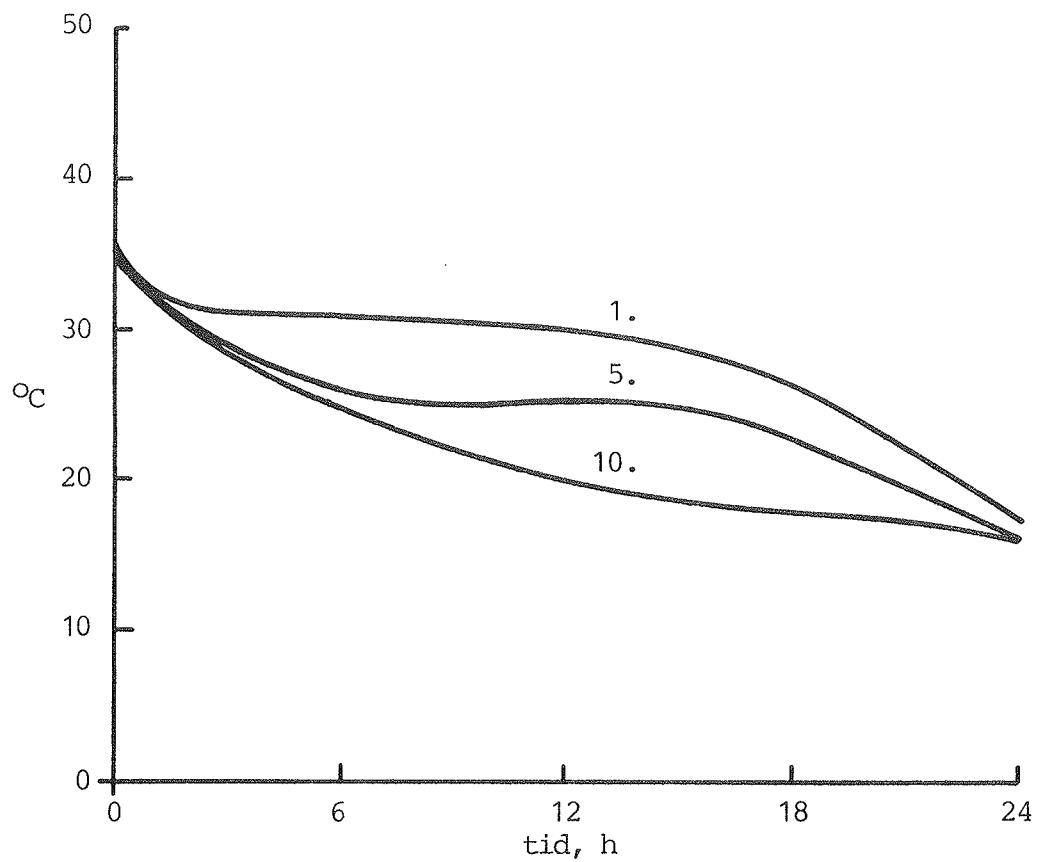
3.2 Erfaringer og måleresultater

Der blev gennemført to forsøgsrækker i form af et antal opvarmnings/afkølingscykler. Den første forsøgsrække blev gennemført uden omrøring af smeltet glaubersalt ved hjælp af cirkulationspumpedrift. Den anden forsøgsrække blev gennemført med drift af cirkulationspumpen i perioder, hvor glaubersaltet var flydende.

Forsøgene blev gennemført uden tvungen luftcirculation omkring plastslingerne. Temperaturerne på oversiden af plastslingerne blev målt 20 forskellige steder ved hjælp af termoelementer. Lagertemperaturerne kan således følges igennem opvarmningen og afkølingen.

Afkølingshastigheden og opvarmningshastigheden varierede fra cyklus til cyklus på grund af variationer i forsøgsrummets varmetab til dets omgivelser. Den første forsøgsrække uden omrøring med cirkulationspumpen resulterede hurtigt i afblanding. I de gennemsigtige plastslinger øverst i lageret kan man konstatere, at en stadig mindre del af glaubersaltet deltager aktivt i faseændringen. Allerede efter 10 opvarmnings/afkølingscykler virker lageret næsten ikke mere som et faseændringslager. De målte gennemsnitslagertemperaturer under lagerets 1., 5. og 10. afkøling uden pumpecirculation fremgår af figur 11. Det ses tydeligt, at afblandingen ødelægger lagerets virkemåde og reducerer lagerets varmelagringskapacitet.

Efter det 11. opvarmningsforløb cirkulerede pumpen det smelte glaubersalt i rørene i omtrent en halv time. I den efterfølgende afkøling opførte lageret sig helt som i det 1. afkølingsforløb. Pumpecirculationen skaber således tilstrækkelig omrøring i lageret til at forhindre afblanding.



Figur 11. Gennemsnitslagertemperatur under 1., 5.,
og 10. afkølingsforløb i forsøgsrækken
uden pumpecirkulation.

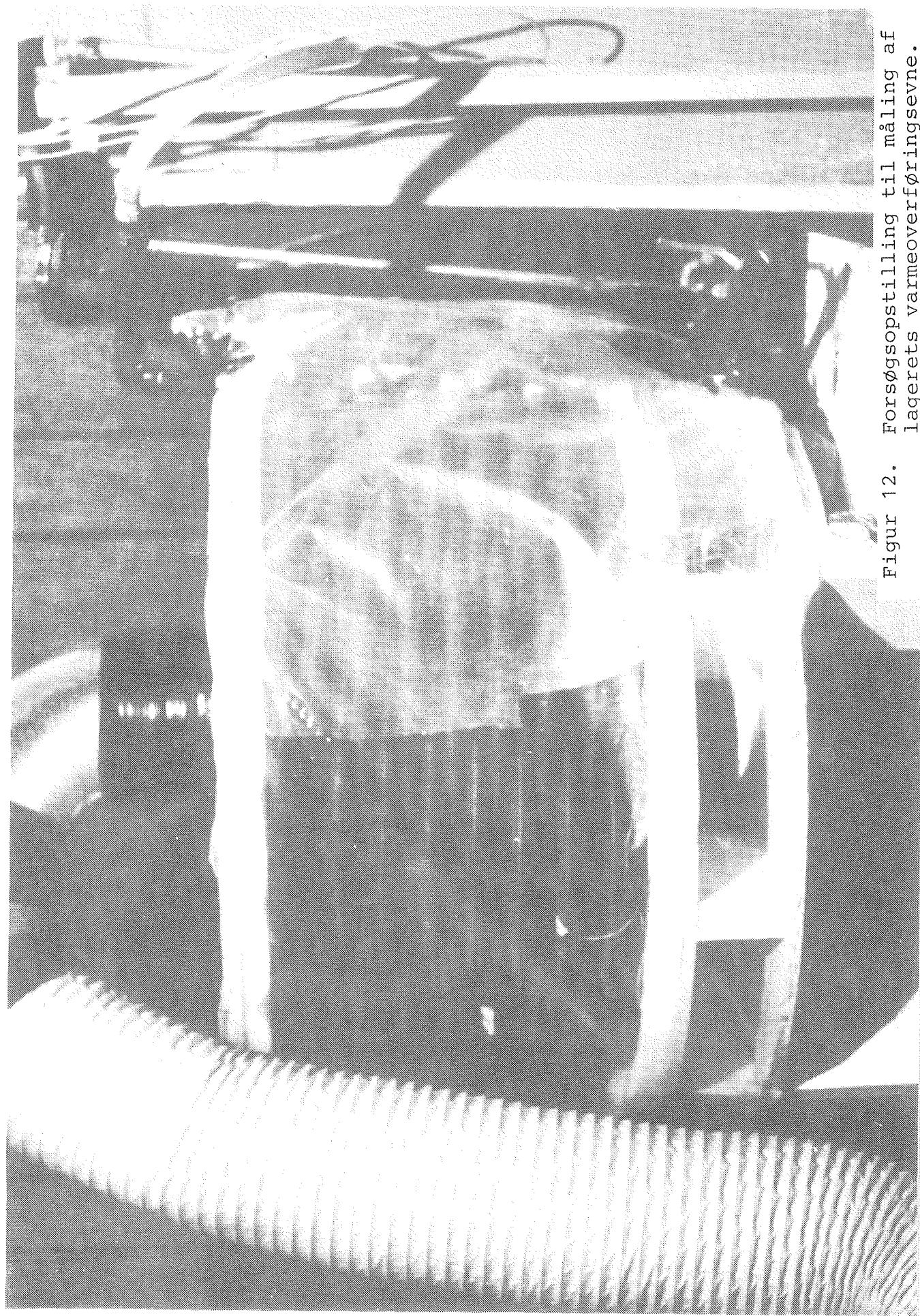
Herefter blev yderligere 10 opvarmnings/afkølingscykler gennemført. Efter hver opvarmning blev smeltet glaubersalt cirkuleret rundt i rørene ved hjælp af pumpen i omrent en halv time. Lageret udviste igennem disse 10 opvarmnings/afkølingscykler intet tegn på afblanding. Pumpecirkulation løser altså stabilitetsproblemet effektivt.

Der blev indhøstet værdifuld erfaring vedrørende plastslangernes evne til at klare de mange smeltnings/størkningsforløb og cirkulationspumpens pålidelighed ved driftstart. Slangerne og slangesamlingerne tager ikke skade af de gentagne smeltnings- og størkningsforløb. Som bekendt udvider glaubersalt sig under smelting, men de profilerede polypropylenrør udvider sig mere under opvarmningsforløbet, således at slangerne kan indeholde mest salt ved høje temperaturer. Det er således lagervolumenet ved omgivelsestemperaturen, som bestemmer, hvor meget salt lageret kan indeholde. I ståltanke forholder det sig lige omvendt, idet det her er volumenet ved den højeste driftstemperatur, som bestemmer lagerets saltindhold.

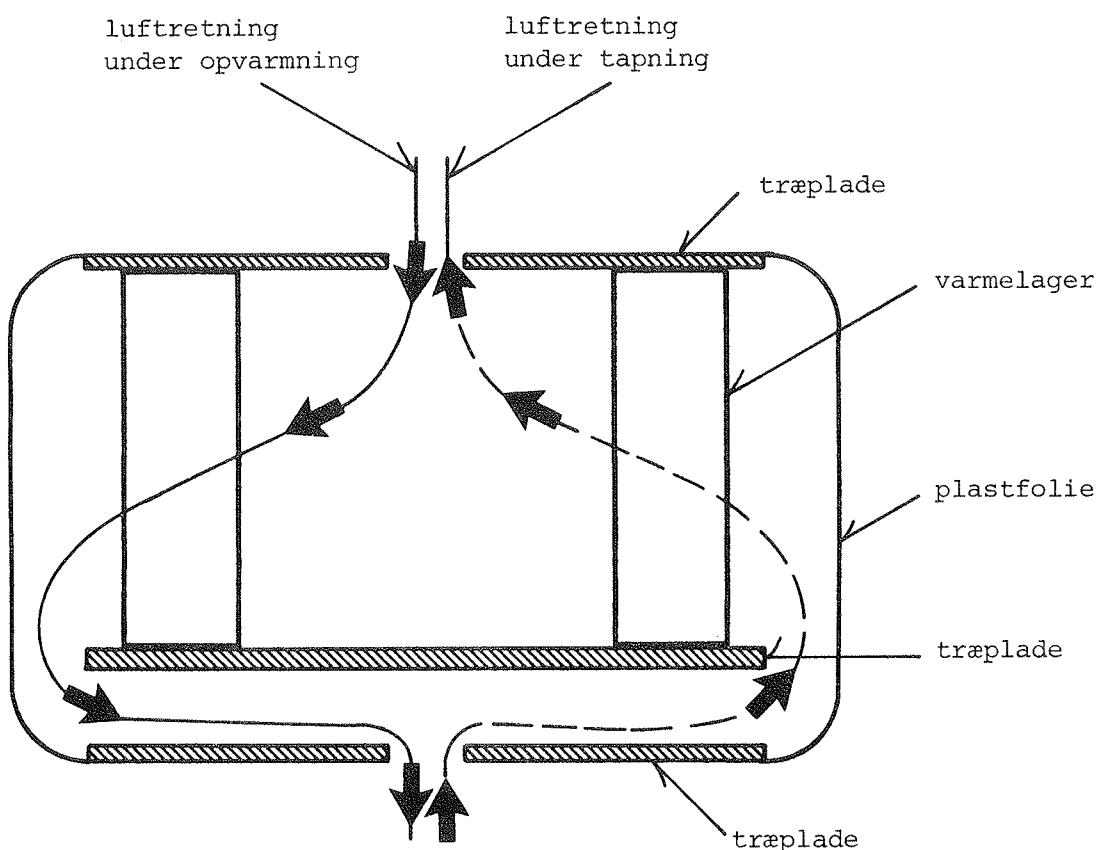
Det er væsentligt, at cirkulationspumpen placeres så højt som muligt i rørsystemet. Herved reduceres mængden af bundfald, som opsamles i pumpen under opvarmningen, mest muligt. Bundfaldet, som består af vandfrit salt, kan nemlig blokere pumpen så effektivt, at det er umuligt at starte cirkulationen af det smeltede glaubersalt. Det er i projektet ikke undersøgt, om en almindelig cirkulationspumpe er langtidsholdbar i det påtænkte varmelager.

Opstillingen blev herefter ændret, så det er muligt at måle lagerets varmeindhold og varmeoverføringsevnen til og fra varmelageret i perioder med luftcirculation langs plastslangerne. Figur 12 viser den ændrede forsøgsopstilling. Tre træplader og en plastfolie sørger for at luften ved hjælp af en ventilator pumpes gennem lageret som vist på figur 13.

Under opvarmning pumpes luften ned igennem lageret. Under tapning er luftretningen modsat. Herved nyttiggøres lagerets naturlige temperaturlagdeling mest muligt. Luftvolumenstrømmen måles ved hjælp af en måleblænde og et tilhørende manometer.



Figur 12. Forsøgsopstilling til måling af lagerets varmeoverføringsvev.



Figur 13. Skematisk illustration af forsøgsopstilling til måling af lagerets varmeoverføringsevne.

Glaubersalt blev hverken cirkuleret rundt i plastslingerne under afkølingen eller under opvarmningen.

Varmeoverføringsevnen beregnes på basis af målte fremløbs- og returtemperaturer for luften og af de målte lagertemperaturer. Den målte varmeoverføringsevnes afhængighed af volumenstrømmen og af en omtrentlig lufthastighed langs plastslingerne fremgår af figur 14 for opvarmningsforløb ved smeltepunkts-temperaturen. Effekten, som blev overført under opvarmningen, var omtrent 250 W.

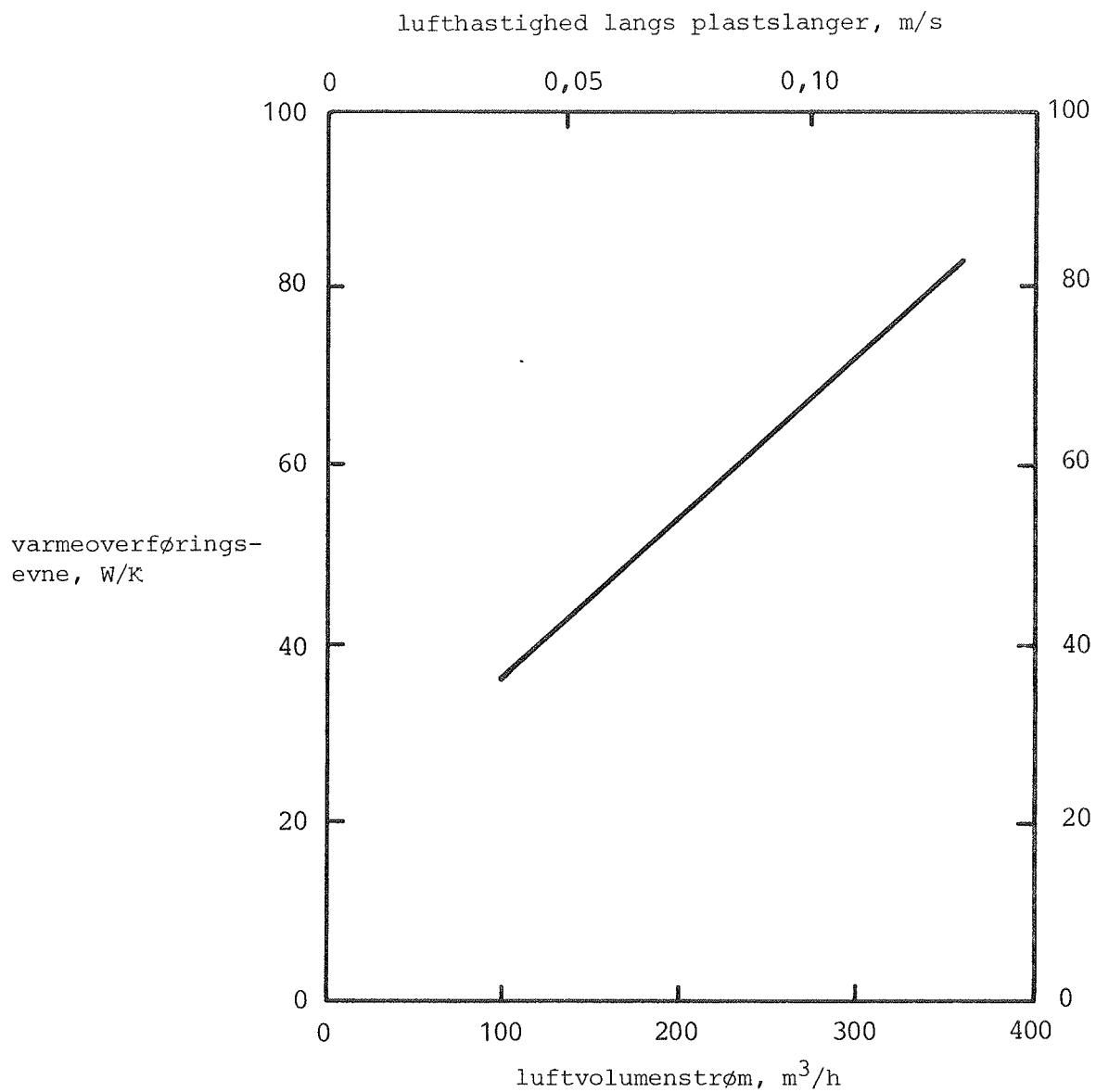
Under tapning med en tappet effekt på omtrent 500 W og en luftvolumenstrøm på $150 \text{ m}^3/\text{h}$ blev der målt en varmeoverføringsevne på 100 W/k. På basis af de gennemførte opvarmninger og afkølinger blev det eftervist, at varmeindholdet af lageret svarer godt til det teoretiske varmeindhold, som er vist på figur 15.

I [21] er omtalt tommelfingerregler for stenlagre til luftsolvarmeanlæg. Varmelagringskapaciteten for et stenlager er omtrent $0,38 \text{ kWh/m}^3\text{K}$. Med et temperaturinterval på 30 K og et stenlagervolumen på $0,15 \text{ m}^3$ pr. m^2 solfanger bliver stenlagers varmeindhold $1,7 \text{ kWh}$ pr. m^2 solfanger. Benyttes denne størrelse for varmelageret, svarer det afprøvede forsøgsvarmelager til et solfangerareal på $2,6 \text{ m}^2$.

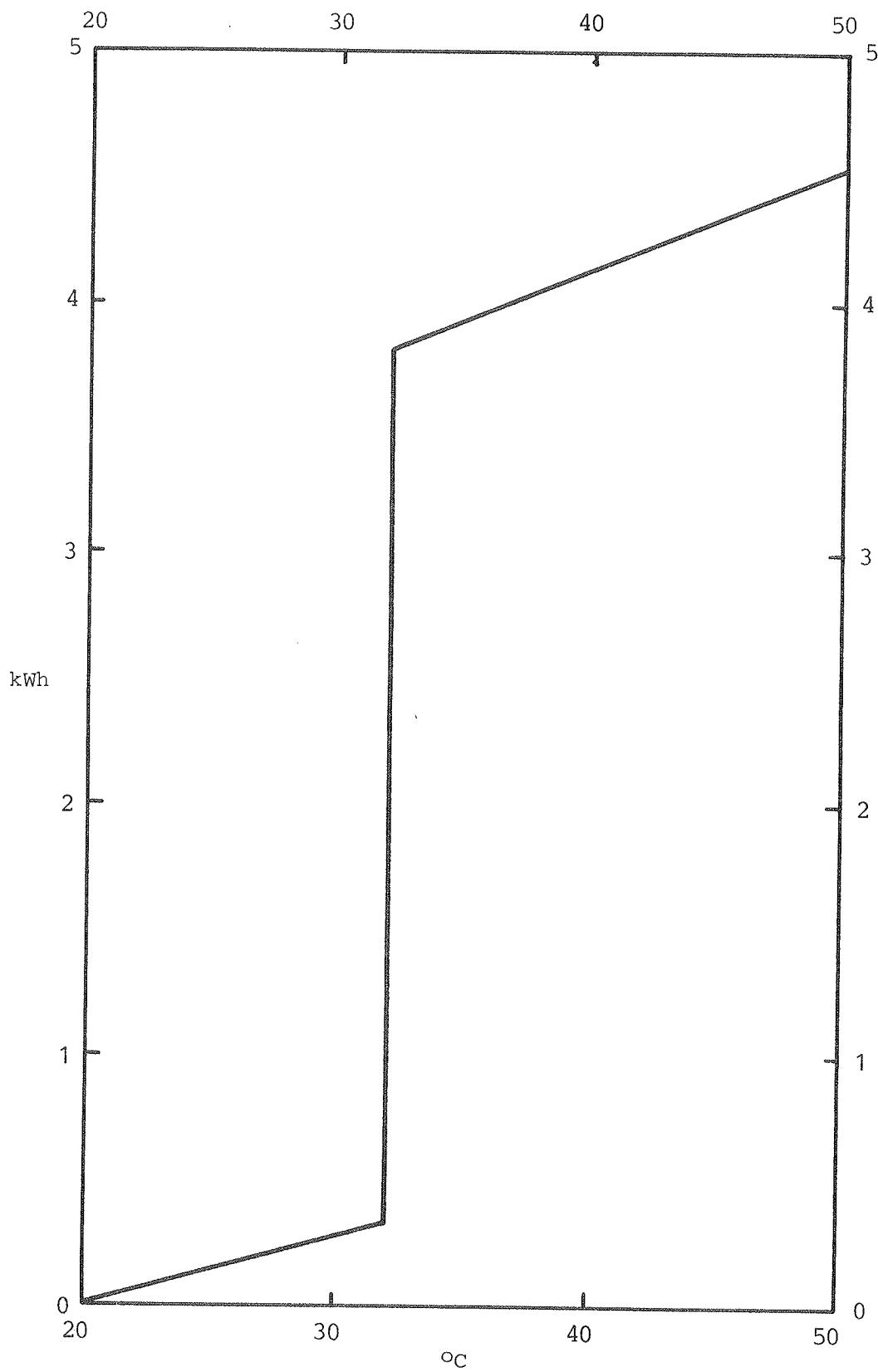
For væskesolvarmeanlæg ønsker man normalt, at varmeoverførings- evnen fra solfanger til varmelager mindst er 20 W/K pr. m^2 solfanger. Dette svarer altså til 52 W/k for det afprøvede varmelager. Af figur 14 ses, at dette kan opnås, hvis blot lufthastigheden langs plastslingerne er større end ca. $0,07 \text{ m/s}$. Dette kan i praksis let opnås, uden at lageropbygningen bliver kompliceret og dyr.

Varmeoverføringsevnen under tapning er ligeledes tilstrækkelig stor i forbindelse med almindelig drift af et varmelager i et luftsolvarmeanlæg.

Alt i alt kan der ikke forventes problemer vedrørende tilstrækkelig varmeoverføringsevne til og fra lageret, når blot luft- hastigheden langs plastslingerne er større end $0,07 \text{ m/s}$.



Figur 14. Lagerets målte varmeoverføringsevne ved smeltepunktet under opvarmning som funktion af luftvolumenstrømmen.



Figur 15. Varmelagerets varmeindhold.

3.3 Behov for udviklingsarbejde

Et luftsolvarmeanlæg evt. i form af en tagrumssolfanger på 50 m^2 har behov for et stenlager på omtrent $7,5 \text{ m}^3$ eller for et smeltevarmelager, som er ca. 19 gange så stort som det afprøvede forsøgslager. Et sådant smeltevarmelager vil bestå af ca. 1900 m 25 mm plastslinger med 950 kg glaubersalt. Et varmelager til et sådant solvarmeanlæg bør naturligvis indeholde en varmtvandsbeholder.

Undersøgelserne har vist, at smeltevarmelageret med 25 mm plastslinger kan virke stabilt, hvis det opbygges efter det afprøvede princip. Det bør undersøges, om anvendelsen af en større rørdiameter ødelægger lagerets stabilitet, og om varmeoverføringsevnen reduceres alvorligt, når rørdiametren øges. Ved at anvende større rørdiametre kan plastslangernes længde reduceres, og lagerets pris kan sandsynligvis ligeledes reduceres. Desuden er det lettere at opnå et kompakt varmelager.

Sammenfattende må det konkluderes, at der er behov for et grundigt afprøvnings- og optimeringsarbejde, før der kan opbygges et komplet, attraktivt smeltevarmelager (indeholdende en varmtvandsbeholder) til aktive luftsolvarmeanlæg.

4. Konklusion

De gennemførte undersøgelser vedrørende smeltevarmelagringsmaterialer med smeltepunkter mellem 15°C og 30°C til passiv solvarmeudnyttelse har vist, at blandinger bestående af CaCl_2 , KCl og H_2O er velegnede. Blandingen kan vælges, så man opnår et ønsket smeltepunkt og smeltevarmen er rimelig høj. Der er dog behov for fuldskalaforsøg for at klarlægge, om der opstår problemer i forbindelse med driften af de pågældende varmelagre. Ud over disse blandinger tyder undersøgelserne ikke på, at der findes andre egnede materialer med rimeligt høje varmeindhold til solvægsindbygning.

Der er gennemført eksperimentelle undersøgelser med et lille smeltevarmelager til aktive luftsolvarmeanlæg. Lagringsmaterialet er glaubersalt, som er placeret i billige plastslanger. En lille cirkulationspumpe, som cirkulerer det smelte glaubersalt i rørene i kortvarige perioder, skaber tilstrækkelig omrøring til at løse stabilitetsproblemet. Varmeoverføringsevnen til og fra lageret er tilstrækkelig stor. Det afprøvede princip er derfor velegnet til anvendelse i smeltevarmelagre til aktive solvarmeanlæg. Der er dog behov for et grundigt afprøvnings- og optimeringsarbejde, før der kan opbygges et attraktivt smeltevarmelager til aktive luftsolvarmeanlæg.

Referenceliste

- [1] "Macro-encapsulation of heat storage phase-change materials".
Annual TES contractors' Information Exchange Meeting,
Sept 29-30, 1977, Tennessee, G.A. Lane, Dow Chemical
Company.
- [2] "Macroencapsulation of heat storage phase-change mate-
rials for use in residential buildings".
ERDA Thermal energy storage program information exchange
meeting. Cleveland, Ohio, Sept. 8-9, 1976.
G.A. Lane. The Dow Chemical Company.
- [3] "Heat-of-fusion systems for solar energy storage".
G.A. Lane, David N. Glew, E. Colin Clarke, Harold E.
Rossow, Steven W. Quigley, Stevens S. Drake and John S.
Best. The Dow Chemical Company.
- [4] "Solar Energy Storage". A.A.M. Sayigh, Kuwait Institute
for Scientific Research, P.O.Box 24885, Safat, Kuwait.
- [5] "Utvikling av egnede lagringsmateriale for termisk energi".
Halvårlig rapport, august 1979. Kjemisk Institutt, Uni-
versitetet i Oslo. Frederik Grønvold o.a.
- [6] "Utvikling av egnede lagringsmateriale for termisk energi".
Halvårlig rapport, januar 1980. Kjemisk Institutt, Uni-
versitetet i Oslo. Frederik Grønvold o.a.
- [7] "Papers presented at the International Conference on Energy
Storage".
Volume 2, Brighton, UK, April 1981.
- [8] "Entwicklung modularer Wärmeübertrager mit integriertem
Latentwärmespeicher".
Abhat o.a., Institut für Kerntechnik und Energiewandlung e.V.
Stuttgart, Februar 1981.
- [9] "Solar heat storage: Latent heat material. Volume I".
G.A. Lane, CRC Press, 1983.
- [10] "Phase Change thermal storage. A comprehensive look at
developments and prospects".
Monegon report No. M 105, September 1980.
- [11] "Theoretical studies on the utilization of reciprocal salt
pairs for solar heat storage".
F.W. Reiter. Joint Research Centre Ispra, 1978.
- [12] "Handbook of Chemistry and Physics".

- [13] "Form-stable, crystalline polymer pellets for thermal energy storage". Ival O. Salyer, Ruth A. Botham, George H. Jenkins and George L. Ball. Monsanto Research Corp., Dayton, OH. October 1978, the 13th intersociety energy conversion engineering conference.
- [14] "New phase change thermal energy storage materials for buildings". D.K. Benson, C.B. Christensen, R.W. Burrows, Y.D. Shinton. Solar Energy Research Institute. September 1985.
- [15] "Report on heat storage in a solar heating system using salt hydrates". S. Furbo and S. Svendsen. Thermal Insulation Laboratory, Technical University of Denmark. Meddelelse nr. 70, July 1977. Revised 1978.
- [16] "Investigation of heat storages with salt hydrate as storage medium based on the extra water principle". Simon Furbo. Thermal Insulation Laboratory, Technical University of Denmark. Meddelelse nr. 80, December 1978.
- [17] "Heat storage with an incongruently melting salt hydrate as storage medium based on the extra water principle". Simon Furbo. Thermal Insulation Laboratory, Technical University of Denmark. Meddelelse nr. 108, December 1980.
- [18] "Heat storage units using a salt hydrate as storage medium based on the extra water principle". S. Furbo. Thermal Insulation Laboratory, Technical University of Denmark. 1982.
- [19] "Varmelagring til solvarmeanlæg". Simon Furbo. Laboratoriet for Varmeisolering. Meddelelse nr. 162. September 1984.
- [20] "Thermal energy storage in sodium sulfate decahydrate mixtures". Kenneth Kauffman and Yen-Chi Pan. University of Pennsylvania. December 1972.
- [21] "Luftsolvarmeanlæg. Eksperimentelle forundersøgelser". Ole Balslev-Olesen. Laboratoriet for Varmeisolering. Rapport nr. 86-10. November 1986.

Forskningsudvalget for energianvendelse i bygninger, april 1987

J. Kelnæs, afd.chef, Teknologisk Institut (formand)

Ole Jensen, civilingeniør, Statens Byggeforskningsinstitut
(sekretær)

M.R. Byberg, lektor, civilingeniør, Laboratoriet for Varmeisolering, Danmarks Tekniske Højskole

Erik Christoffersen, afd.leder, Statens Byggeforskningsinstitut
Vagn Korsgaard, professor, Laboratoriet for Varmeisolering,
Danmarks Tekniske Højskole

M. Malte Johansen, afd.chef, Jysk Teknologisk

P.J. Snare, eksped.sekr., Energistyrelsen

Bent Petersen, kontorchef, Byggestyrelsen

Peter Steensen, civilingeniør, Teknologisk Institut

Olaf Smith-Hansen, civilingeniør, Rockwool A/S

Knud Hallgreen, ingeniør, Danfoss A/S

Jørgen S.R. Nielsen, civilingeniør, Birch & Krogboe K/S

Peter Dorph-Petersen, fuldmægtig, Energiministeriet

LISTE OVER UDKOMNE RAPPORTER

Energiministeriets varmelagerprogram

1. Litteraturundersøgelser og vurdering af kemiske varmelagre. Peter L. Christensen, august 1979.
2. Sæsonlagring af varme i store vandbassiner. Udført af Dipco Engineering ApS, november 1979.
3. Beregning af energiforbrug i bygninger (EFB-1). En metode til brug for bordregnemaskiner. Anker Nielsen, februar 1980.
4. Beregning af energiforbrug i bygninger (EFB-1). Bruger-vejledning for TI-59. Anker Nielsen, februar 1980.
5. Prøvning af varmelagerunits til solvarmeanlæg. Simon Furbo, april 1980.
6. Beregning af ruminddelte bygningers energiforbrug. Anker Nielsen, oktober 1980.
7. Vinduets betydning for enfamiliehuses energiforbrug. Anker Nielsen, november 1980.
8. Heat Storage with an incongruently melting salt hydrate as storage medium based on the extra water principle. Simon Furbo, december 1980.
9. Enfamiliehuse med glasbeklædte uderum. Anker Nielsen, marts 1981.
10. Kemiske varmelagre. Teori og praksis. Peter L. Christensen, december 1981.
11. Varmtvandsforbrug i boliger. Niels Mejlhede Jensen, februar 1982.
12. Prøvemetoder for mindre varmelagre og erfaringer fra prøvningerne. Simon Furbo og Jan-Erik Larsen, november 1982.
13. Solopvarmning gennem vinduer. Niels Mejlhede Jensen, november 1982.
14. Økonomisk solbidrag til opvarmning af brugsvand. Sven Pedersen, Simon Furbo, Preben Nordgaard Hansen og Vagn Ussing, december 1982.
15. Birkerød solhus. Beregninger og målinger. Niels Mejlhede Jensen, december 1983.

16. Lagertyper og lagerstørrelser i solvarmeanlæg til brugs-vandsopvarmning. Søren Østergaard Jensen og Simon Furbo, marts 1984.
17. Prøvning af kemisk varmepumpelager. Otto Dyrnum, april 1984.
18. Varmeovergang i små solvarmelagre. Søren Østergaard Jensen, november 1984.
19. Varmelagring ved hjælp af en kemisk varmepumpe med vandig saltopløsning som absorptionsmiddel. Otto Dyrnum, november 1984.
20. BLAST - EDB-program til beregning af passiv solvarme. Jørgen Erik Christensen, november 1984.
21. Solvarmeanlæg med bygningsintegrerede varmelagre. Lars Olsen, december 1984.
22. Prøvning af et kemisk varmepumpelager med saltopløsning som absorptionsmiddel.
Otto Dürnum, marts 1985.

Energiministeriets solvarmeprogram

1. Kombineret solvarme-varmepumpeanlæg. Beregning af et anlæg til en mindre bebyggelse. Laboratoriet for Varmeisolering, DTH, april 1979.
2. Solvarme-fjernvarmeanlæg. Beregning af et centralt anlæg med og uden varmelager. Laboratoriet for Varmeisolering, DTH, september 1979.
3. Solvarmeanlæg i Gentofte. Målinger på anlæg til rumopvarmning og varmt brugsvand. Årsrapport. Laboratoriet for Varmeisolering, februar 1980.
4. Beregningsprogram til solvarmeanlæg. For TI59 programmerbar lommeregnemaskine. Teknologisk Institut, 1980.
5. Solvarmeanlæg i Herfølge. Solvarmeanlæg til opvarmning af brugsvand, 1/2 års målinger. Teknologisk Institut, juli 1980.
6. Solvarmeanlæg i Greve. Målinger på anlæg til rumopvarmning og varmt brugsvand. Årsrapport. Laboratoriet for Varmeisolering, DTH, juli 1980.

7. Solfangeres langtidsholdbarhed. Erfaringer med solfangeres udsat for det naturlige vejrlig under kontrollerede, realistiske, ens driftsforhold i 3 år på prøvestand. Teknologisk Institut, juli 1980.
8. Solvarmesystemprøvestand. Resultater fra det første projekt på prøvestanden. Laboratoriet for Varmeisolering, DTH, 1981.
9. Solvarmeanlæg på Juelsminde campingplads. Brugsvand, 3 års målinger. Teknologisk Institut, august 1980.
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. Laboratoriet for Varmeisolering, december 1980.
14. Solvarmeanlæg i Blovstrød. 2 1/2 års måliner på 10 m² brugsvandsanlæg. Teknologisk Institut, maj 1981.
15. Solvarmeanlæg til rumopvarmning. En udredning baseret på 2 års målinger på anlæg i Greve og Gentofte. Laboratoriet for Varmeisolering, DTH, august 1981.
16. Solvarmeanlæg til varmt brugsvand. En udredning baseret på 1 års målinger på 2 anlæg. Laboratoriet for Varmeisolering, september 1981.
17. Solvarmeanlæg i Herfølge. Varmtvandsanlæg i tæt-lav byggeri. Teknologisk Institut, maj 1982.
18. Korrosion i solfangerabsorbere. En undersøgelse af korrosionsforholdene i solfangeres væskekanaler. Teknologisk Institut/Korrosionscentralen, juli 1982.
19. Fokuserende solfanger med klimaskærm. Forundersøgelse. Risø, september 1982.
20. Solfangeres driftssikkerhed og holdbarhed. Laboratoriet for Varmeisolering, DTH, juli 1983.
21. Solvarme - fjernvarmeanlæg. Teknisk-økonomisk analyse af systemkombinationer. Teknologisk Institut/Laboratoriet for Varmeisolering, DTH, maj 1983.
22. Solfangerabsorberes overfladebestandighed. Teknologisk Institut, februar 1984.

23. Solvarmeanlæg i Rødovre. Teknologisk Institut, februar 1984.
24. Solvarmeanlæg til varmt brugsvand i Gl.Holte. En vurdering efter et års målinger. Laboratoriet for Varmeisolering, DTH, oktober 1983.
25. Sol i boligen - et ide-katalog. Teknologisk Institut, marts 1984.
26. Solvarmeanlæg med stort udbytte - systemanalyse. Laboratoriet for Varmeisolering, DTH, april 1984.
27. Kombineret solvarme-varmepumpeanlæg i Næstved. Laboratoriet for Varmeisolering, DTH, juni 1984.
28. Et solvarmeanlæg til rumopvarmning og varmt brugsvand. Målinger på systemprøvestand. Laboratoriet for Varmeisolering, DTH, september 1984.
29. Billig solfanger/lager unit til brugsvand. Laboratoriet for Varmeisolering, DTH, december 1984.
30. Projekteringsvejledning for passiv solvarme. Teknologisk Institut, december 1985.
31. Plast og gummi i solvarmeanlæg. Teknologisk Institut, maj 1985.
32. Hydrofil solfanger - Prøvning af prototype. Laboratoriet for Varmeisolering, DTH. September 1985.
33. Solvarmeanlæg med stort udbytte - demonstration. Teknologisk Institut, oktober 1985.
34. Solvarmeanlæg i Brøndby. Solvarmeanlæg til opvarmning af brugsvand i en etageejendom, 2 års målinger. Teknologisk Institut, januar 1986.
35. Selvcirkulerende solvarmeanlæg i Lyngby - resultater og erfaringer fra et års målinger. Laboratoriet for Varmeisolering, DTH. Januar 1986.
36. Konstruktion af solfangere. En Håndbog/idebog. Laboratoriet for Varmeisolering, DTH, marts 1986.
37. Driftserfaringer med solvarmeanlæg: Erfaringer fra besigtigelse af 51 anlæg. Teknologisk Institut, januar 1987.
38. Solvarme i offentlige bygninger - demonstrationsanlæg. Et års målinger på et 18 m^2 anlæg på en kommunal materielgård. Teknologisk Institut, februar 1987.
39. Solvarme i nybyggeri. Laboratoriet for Varmeisolering, DTH, marts 1987.

