



Det här verket har digitaliserats vid Göteborgs universitetsbibliotek och är fritt att använda. Alla tryckta texter är OCR-tolkade till maskinläsbar text. Det betyder att du kan söka och kopiera texten från dokumentet. Vissa äldre dokument med dåligt tryck kan vara svåra att OCR-tolka korrekt vilket medför att den OCR-tolkade texten kan innehålla fel och därför bör man visuellt jämföra med verkets bilder för att avgöra vad som är riktigt.

This work has been digitized at Gothenburg University Library and is free to use. All printed texts have been OCR-processed and converted to machine readable text. This means that you can search and copy text from the document. Some early printed books are hard to OCR-process correctly and the text may contain errors, so one should always visually compare it with the images to determine what is correct.



Rapport

R70:1978

Lagring av värme

**En översikt över metoder
och möjligheter**

Bo Carlsson

Hans Stymne

Gunnar Wettermark

Byggforskningen

R70:1978

LAGRING AV VÄRME

**En översikt över metoder
och möjligheter**

**Bo Carlsson
Hans Stymne
Gunnar Wettermark**

**Denna rapport hänför sig till forskningsanslag 770527-6 från
Statens råd för byggnadsforskning till Inst. för Fysikalisk
Kemi, KTH, Stockholm.**

I Byggforskningsrådets rapportserie redovisar forskaren sitt anslagsprojekt. Publiceringen innebär inte att rådet tagit ställning till åsikter, slutsatser och resultat.

Nyckelord:
energilagring
värmelagring
översikt
solvärmesystem

UDK 620.93
697.7

R70:1978

ISBN 91-540-2887-6
Statens råd för byggnadsforskning, Stockholm

LiberTryck Stockholm 1978 856260

Förord

Denna skrift utgör en översikt över olika metoder för lagring av värme. Skriften har tillkommit inom BFR-projekten 770527-6 och 750016-8.

Författarna vill i detta sammanhang rikta ett tack till de personer som bidragit till arbetet, speciellt till Agnes Györki och Marianne Ericsson.

Stockholm i juni 1978

Författarna

INNEHÅLLSFÖRTECKNING

KAPITEL I	VÄRMELAGRINGENS ROLL I OLIKA ENERGI-SYSTEM	9
KAPITEL II	VÄRMELAGRING MED PASSIVA OCH AKTIVA SOLVÄRMESYSTEM	29
KAPITEL III	SENSIBELT VÄRME	41
KAPITEL IV	LATENT VÄRME – FASOMVANDLING	67
KAPITEL V	TERMOKEMISKA REAKTIONER	109
APPENDIX	DET AMERIKANSKA PROGRAMMET FÖR LAGRING AV VÄRME	149

Innehållsförteckning

KAPITEL I VÄRMELAGRINGENS ROLL I OLIKA ENERGISYSTEM

<i>Nya energikällor ger lagringsbehov</i>	9
<i>Samhällets energibehov utgörs till stor del av värme</i>	9
<i>Soluppvärmning av byggnader</i>	11
<i>Korttidslagring av solvärme</i>	11
<i>Säsongslagring av solvärme</i>	13
<i>Lagringstemperaturen</i>	13
<i>Utjämnning av belastningen på ett kraftnät</i>	16
<i>Effektiv energilagring och energikonvertering inte bara en fråga om att finna bränslen med hög energitäthet</i>	19
<i>Tre sätt för lagring av värme</i>	21
<i>Sensibelt värme</i>	21
<i>Latent värme</i>	22
<i>Termokemisk lagring</i>	22
<i>Lagringstätheter vid värmelagring</i>	25

KAPITEL II VÄRMELAGRING MED PASSIVA OCH AKTIVA SOLVÄRMESYSTEM

<i>Passiva system</i>	29
<i>Princip: Sol → nyttjandetrymme ⇌ värmelager</i>	29
<i>Princip: Sol → värmelager → nyttjandetrymme</i>	33
<i>Princip: Sol → solfångare → värmelager → nyttjandetrymme</i>	37
<i>Aktiva system</i>	39

KAPITEL III SENSIBELT VÄRME

<i>Teoretisk gräns för lagringstätheten</i>	41
<i>Värmeinhåll per vikt och volym</i>	42

<i>Lagring i packad fast bädd</i>	43
<i>Stenbädd i solvärmehus</i>	44
<i>Stora magasin i anslutning till solkraftverk</i>	48
<i>Lagring i vätskefas – vattentank</i>	49
<i>Vattentanken</i>	52
<i>Stora magasin för säsongslagring</i>	56
<i>Marklagring</i>	57
<i>Akvifär</i>	61
<i>Soldamm</i>	64

KAPITEL IV LATENT VÄRME – FASOMVANDLING

<i>Flera former av fasomvandling nyttjas för värmelagring</i>	67
<i>Ordning-oordningsomvandling i fasta material</i>	68
<i>Tvärbunden polyeten</i>	69
<i>Teoretisk gräns för värmeomsättning vid smältning</i>	70
<i>Egenskaper att beakta vid val av lämpligt smältvärmesystem</i>	71
<i>Reversibilitet och inkongruent smältning</i>	73
<i>Underkylning</i>	75
<i>Kvarvarande fast fas</i>	77
<i>Kallt finger</i>	77
<i>Groddtillsats</i>	77
<i>Kristallbildande yta</i>	77
<i>Mekanisk omrörning och ultraljud</i>	78
<i>Begränsningar i hastigheten för inmatning och uttag av värme i ett smältvärmelager</i>	78
<i>Masstransporten</i>	79
<i>Stor värmeväxlaryta genom lämplig inkapsling</i>	80
<i>Stor yta genom värmeväxling vätska–vätska</i>	82
<i>Värmeväxlarytor fria från saltkristaller</i>	83
<i>Kristallisation ur mättade lösningar (Lösningvärmelagring)</i>	85
<i>Organiska föreningar som lagringsmedium</i>	89
<i>Paraffiner</i>	89
<i>Fettsyror</i>	90
<i>Aromater</i>	90
<i>Övriga föreningar</i>	90

<i>Salthydrater</i>	90
<i>Natriumsulfatdecahydrat (Na₂SO₄·10H₂O, Glaubersalt)</i>	91
<i>Natriumtiosulfatpentahydrat (Na₂S₂O₃·5H₂O, Fixersalt)</i>	96
<i>Dinatriumvätefosfatdecahydrat (Na₂HPO₄·12H₂O)</i>	99
<i>Kalciumkloridhexahydrat (CaCl₂·6H₂O)</i>	99
<i>Zinknitrathexahydrat (Zn(NO₃)₂·6H₂O)</i>	103
<i>Kaliumfluoridtetrahydrat (KF·4H₂O)</i>	103
<i>Bariumhydroxidoktahydrat (Ba(OH)₂·8H₂O)</i>	104
<i>Järnkloridhexahydrat (FeCl₃·6H₂O)</i>	104
<i>Smältvärmelagring i vattenfria oorganiska salter</i>	104
<i>Fluorider</i>	104
<i>Klorider</i>	105
<i>Karbonater</i>	105
<i>Oxider och hydroxider</i>	105
<i>Sulfater</i>	106
<i>Nitrater</i>	106
<i>Inkapsling av lagringsmaterialen</i>	106
<i>Makro- och mikroinkapsling</i>	106
<i>Metall eller plast som kapslingsmaterial</i>	107
<i>Prefabricerade byggelement med smältvärmelagring</i>	108

KAPITEL V TERMOKEMISKA REAKTIONER

<i>Energikvalitet</i>	109
<i>Principen för energilagring på bas av termokemiska reaktioner</i>	110
<i>Termokemisk lagring</i>	112
<i>Termodynamiska villkor</i>	112
<i>Lagring av reaktionsprodukter</i>	115
<i>Kemisk värmepump</i>	117
<i>Princip och möjligheter</i>	117
<i>Clausius-Clapeyrons ekvation</i>	118
<i>Värmepumpning</i>	118
<i>Det destillerande ämnet: kemiskt bundet eller absorberat</i>	119
<i>Tryckgradient för masstransport</i>	120
<i>En värmefaktor större än 1</i>	120
<i>Värmepumpning till högre temperatur än värmekällans</i>	120
<i>Värmesänkan</i>	122
<i>Inget värmeläckage men sensibla värmet kan ge förluster</i>	122
<i>Kemiskt värmerör</i>	122

<i>Termokemiska reaktioner lämpade för direkt värmelagring</i>	124
<i>Dissociationsreaktioner där endast en gas bildas</i>	125
<i>Vatten som ångfas</i>	127
<i>Hydroxider</i>	130
<i>Salthydrater</i>	130
<i>Vattenlösningar</i>	132
<i>Svavelsyrasystemet</i>	134
<i>System med annan ångfas än vatten</i>	136
<i>Ammoniak och enkla aminer</i>	136
<i>Alkoholater</i>	138
<i>Svaveloxider</i>	138
<i>Koldioxid</i>	139
<i>Väte</i>	139
<i>Syre</i>	140
<i>Termokemiska reaktioner vilka huvudsakligen har tillämpning i kemiskt värmerör</i>	140
<i>Termokemisk bränsleproduktion</i>	145

APPENDIX; DET AMERIKANSKA PROGRAMMET FÖR LAGRING AV VÄRME

<i>Lågtemperaturvärmelagring, < 250°C, som sensibelt och latent värme</i>	153
<i>Högtemperaturvärmelagring, > 250°C, som sensibelt och latent värme</i>	153
<i>Termokemiska reaktioner för lagring och transport av värme</i>	154

KAPITEL I VÄRMELAGRINGENS ROLL I OLIKA ENERGISYSTEM

Nya energikällor ger lagringsbehov

Huvuddelen av samhällets energibehov tillfredsställs i dag med fossila bränslen, framför allt olja. Dessa representerar en för samhället utmärkt form att både lagra och transportera energi. Energitätheten är utomordentligt hög. Anläggningar för omvandling av lagrad energi till det energilag konsumenten behöver – el, mekanisk energi, ljus och värme kan ske lokalt och göras lättreglerade. Bränslet kan snabbt överföras till ett konsumtionsställe. Ingen energi förloras vid långtidslagring. När samhällets energiförsörjning sker med bränslen blir därmed lagringen en ganska lättlost fråga.

Med ett ökat beroende av andra energikällor än fossila bränslen blir lagringsfrågan mer central. Det gäller för såväl kärnkraft som för de s.k. alternativa energikällorna sol och vind etc. Orsakerna till detta är delvis olika men bottnar i att primärenergien inte i sig är lagringsbar på samma sätt som i fallet fossila bränslen. Kärnbränsle går visserligen att lagra men utnyttjandet måste ske i form av en centraliserad stadig kraftproduktion. Samhällets konsumtionsmönster varierar ju både i tid och rum. Med solen som energikälla är konsumtion och produktion mestadels ur fas, såväl per dygn som mellan säsonger.

Samhällets energibehov utgörs till stor del av värme

För att kunna bedöma behovet av energilagring bör man främst se till hur energin slutligen används. Tabell 1 är hämtad från tidskriften VVS¹ och utgör ett försök att

1 G. Wettermark och H. Stymne: »Solenergin – Ingen Parentes», VVS Nr 5 (1977).

Tabell 1

Sveriges energikonsumtion ur kvalitetssynpunkt. Sammanställningen baserar sig på Ångpanneföreningens rapport över Sveriges energibalans 1975 (U. Norhammar och L. Sjunnesson).

ENERGIKVALITET		FÖRBRUKNING [TWh/år]
LJUS ⁵	Belysning i handel, hushåll och industri	1
MEKANISKT ARBETE	Transporter ¹	18
	Maskiner i handel och hushåll ²	15
	Maskiner i industri ³	18
LÅGTEMPERATURVÄRME <150°C	Lokalvärme och tappvarmvatten i handel och hushåll ⁶	123
	Processvärme ⁷	39
HÖGTEMPERATURVÄRME >150°C	Matlagning etc ⁴	8
	Processvärme ⁸	118

¹ Beräknat med verkningsgraden 25% av oljedelen + hela eldelen, d.v.s. $25\% \times 62 + 2$ TWh

² 10% av 154

³ 10% av 175. I USA är t.ex. elenergin ~ 10% av totala energikonsumtionen i industrin

⁴ 5% av 154

⁵ 10% av $8 \sim 1$. Matlagning och belysning antas ofta förbruka lika mycket el

⁶ $154 - (8 + 8 + 15) \sim 123$. Värdena $8 + 8 + 15$ står för resp. ljus, matlagning och maskiner

⁷ 25% av $(175 - 18) = 39$

⁸ 75% av $(175 - 18) = 118$

Kraftbehovet i industrin för-
enklat:
maskiner + värme, därav 25% låg-
temp och 75% högttemp-värme

dela upp energikonsumtionen i Sverige efter energikvalitet. Som utgångspunkt har tagits energiomsättningen år 1975.

Vårt energibehov utgörs till mycket stor del av värme. Ur praktisk synpunkt kan det vara fördelaktigt att skilja mellan lågtemperaturvärme ($< 150^{\circ}\text{C}$) och högtemperaturvärme ($> 150^{\circ}\text{C}$)¹. En stor del av värmets används på ett oregelbundet sätt. Speciellt gäller detta lågtemperaturvärme till husuppvärmning, där stora variationer föreligger över såväl dygnet som året. Det är uppenbart att det skulle vara av stort värde att kunna lagra värme.

Utöver värme behöver människan energi för mekaniskt arbete och ljus. Ljus kan inte alls lagras och mekaniskt arbete går endast i undantagsfall att lagras i anslutning till konsumtionen. Lagringen måste således ske via annan energiform. Värmelagring är ett sätt.

Värmelagring har ofta kommit att förknippas med solenergi. I flera länder är forsknings- och utvecklingsprogrammen för värmelagring helt knutna till solenergiprogrammet. (Detta gäller dock inte i USA, se Appendix.). Lagring av värme finner tillämpning såväl vid uppvärmning av byggnader och produktion av processvärme som vid kraftproduktion.

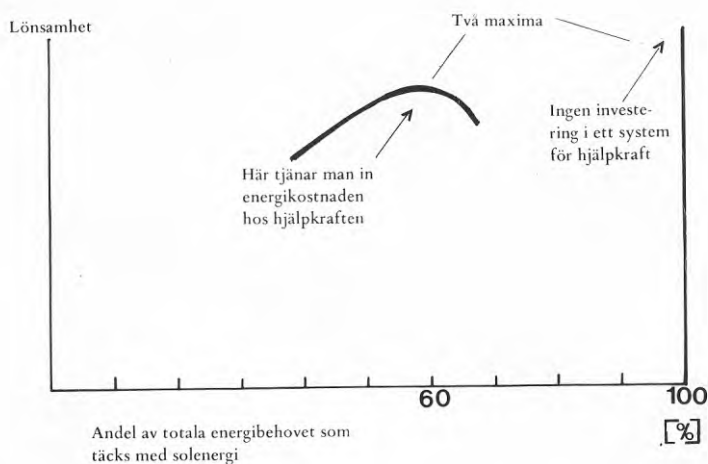
Soluppvärmning av byggnader

Bostadsuppvärmning blir den första stora tillämpningen för solenergi. Värmelagring är där givetvis en nödvändighet.

Korttidslagring av solvärme – När man talar om korttidslagring i solvärmesammanhang menar man i regel lagring av insamlad överskottsvärme från en vackert väders period till en efterföljande period med molnigt väder. Hur lång den perioden blir sammanhänger alltså med klimatet. Många utländska solbyggnader har lagring endast för något dygn och arbetar i klimat med soliga dagar och kalla nätter. Med förhållan-

1 Observera att gränsen mellan högtemperatur- och lågtemperaturvärme här sätts till 150°C , men i det amerikanska värmelagringsprogrammet vid omkring 250°C (se Appendix).

devis enkla system nås en hög försörjningsgrad. I klimat liknande vårt fordras mer komplicerade system. Å andra sidan har byggnaderna ofta här tillräckligt stor värmekapacitet för att ta hand om ojämnheter i värmebalansen under dygnet.



Figur 1

Relationen mellan täckningsgrad och lönsamhet för en soluppvärmd byggnad.

I Sverige kan byggnader som arbetar med korttidslagring få en väsentlig del av sitt energibehov täckt under höstar och vårar (och givetvis även sommartid). Under den allra kallaste årstiden behövs alltså ett kompletterande system för uppvärmning.

Vid utbyggd solvärme verkar det inte rimligt att tänka sig elektricitet som hjälpenergikälla. Elnät och kraftverk redo att ta över belastningen enbart när konsumtionsbehovet av värme är som störst i samhället blir oekonomiska. För provhus kan däremot elvärme försvaras.

Investeringskostnaden för en kompletterande energikälla kan dock bli relativt måttlig om man utnyttjar samma värmedistributionssystem inom byggnaden. För att ge bästa ekonomi, bör uppvärmningssystemen dimensioneras så att omkring 60% av årsbehovet för uppvärmning och tappvarmvatten täcks med solenergi, figur 1.

Säsongslagring av solvärme – I klimat som Sveriges räcker solinflödet på byggnaden ofta mer än väl för att klara hela uppvärmningsbehovet om man bara kunde lagra värmets från sommar till vinter. Säsongslagring av värme skulle medföra att man slipper investeringar förknippade med en kompletterande energikälla. Som en konsekvens därav har totaltäckning av uppvärmningsbehovet förutsättning att bli lönsam, figur 1.

Lagringstemperaturen

Varje form av värmeenergilagring är förknippad med en viss temperatur eller ett visst temperaturintervall. Det anges ofta att dessa skall väljas så att de ansluter till den aktuella konsumtionen. Tabell 2 visar en rimlig uppdelning.

Tabell 2

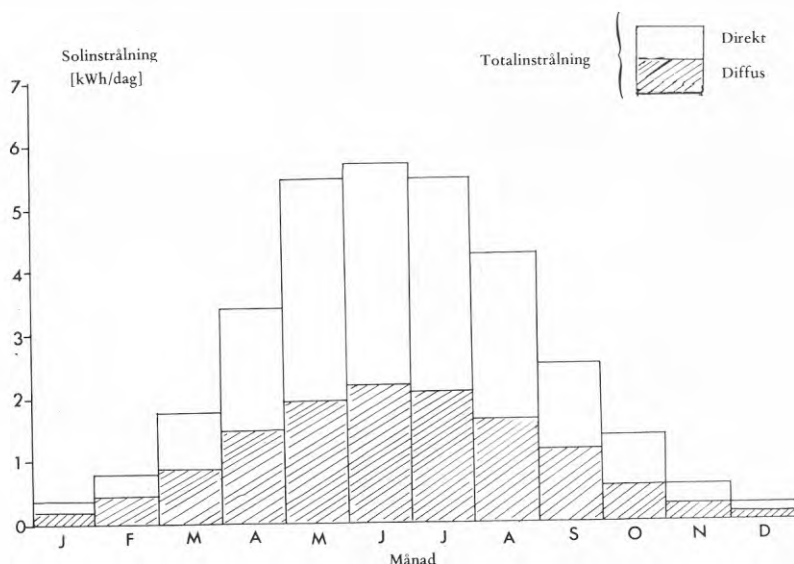
Värmekvalitet efter behov

1.	Processvärme samt lagring i anslutning till kraftproduktion	>100°C
2.	Vattenburet värme för lokaluppvärmning och tappvarmvatten	45–90°C
3.	Luftburet värme för lokaluppvärmning	30–60°C
4.	Kombination med värmepump för bostadsuppvärmning	10–30°C
5.	Luftkonditionering	< 10°C

Processvärme samt lagring i anslutning till kraftproduktion täcker ett mycket stort temperaturområde. Vid kraftproduktion är ofta samtidig lagring av värme vid olika temperaturer aktuell för att få god verkningsgrad. Används lagret för uppvärmning

av vatten till ånga för att driva turbiner behövs i regel minst tre värmelager, ett för förvärmningen, ett andra till förångningen och ett tredje för att ge överhettad ånga. Man diskuterar olika kombinationer av lagring som sensibelt värme och isotherm värmelagring (latent värme eller kemisk lagring)¹.

Temperaturintervallet som anges för vattenburet värme kan sträcka sig avsevärt nedåt. Detta gäller såväl gamla som nyare installationer. I äldre tid var det vanligt med lågtemperatursystem baserade på grova rördimensioner och stora radiatorytor. Under senare tid har man ånyo kommit att intressera sig för lågtemperatursystem speciellt i anslutning till introduktion av nya material såsom plast. Storytiga lågtempera-



Figur 2

Månadsmedelvärden över den dagliga instrålningen på en 1 m^2 horisontell yta. Data för Stockholm ($59^\circ 21'N$) år 1971.²

- 1 J.A. Carlsson och J.L. Clayton: »Research on Energy Storage for Solar Thermal Conversion», Proceedings of Second Annual Thermal Energy Storage Contractors Information Exchange Meeting, September 29–30, 1977, Gatlinburg, Tennessee (CONF-770955) sid 266.
- 2 SMHI: »Measurements of Solar Radiation in Sweden – Year 1971», Årsbok 53 (1971): 2.4, Stockholm 1975.

turradiatorer i plast har fungerat väl under lång tids drift. Man anser i allmänhet att tappvarmvatten bör ha en lägsta temperatur av 45°C.

I allmänhet kan luftburet värme ha betydligt lägre temperatur än vattenburet, eftersom inte någon sekundär värmeöverföring behövs. Gränsen sätts nedåt av lufthastigheten som inte får bli alltför hög: dels kommer det att kännas dragigt i bostäderna, dels blir kraftbehovet för fläktarna för stort. Emellertid bör betonas att den här satta undre gränsen 30° inte ger anledning till några större problem i en modern väl isolerad byggnad. Med extremt storytiga radiatorer, då hela byggelement som tak och väggar utformas som värmeavgivande ytor är det dock möjligt att ge vattenburet värme lika låg temperatur som det luftburna.

Ett värmelager kan betydligt höja ett värmepumpsystems prestanda. Detta gäller såväl för fall då man lagrar värme på pumpens varma sida som på dess kalla. En isotherm värmesänka ger dessutom reglertekniska fördelar. I den vanligaste tillämpningen regenereras energilagret vid mild väderlek med hjälp av luftens värme eller solvärme. Omfattande utredningar har ägt rum om s.k. solhjälpna värmepumpar, där solvärme hjälper till att ge en bättre värmekälla för pumpen¹. Även så låg konstant temperatur som 0°C tycks kunna ge vissa fördelar. Vid Oak Ridge har man konstruerat ett system för totalklimatisering av en byggnad under hela året som utnyttjar frysningsvattnen—is som värmekälla för en värmepump².

I solvärmesammanhang kan det vara fördelaktigt om värmelagringen sker vid så låg temperatur som möjligt. Speciellt gäller detta när man använder plana solfångare för partiell täckning av uppvärmningsbehovet. I ett nordiskt klimat förefaller plana solfångare fördelaktiga. Instrålningen under mellansäsongerna, då effektiv solinfångning är speciellt viktig, är nämligen till stor del av diffus karaktär, figur 2. För säsongslagring av energi torde koncentrerande solfångare vara att föredra i många fall, eftersom direktinstrålningen sommartid är mer än tillräcklig. Högre temperaturer kan därvid nås vilket ger större möjligheter att finna energitäta system för säsongslagring.

- 1 Solar Energy Heat Pump Systems for Heating and Cooling Buildings – Proceedings of a Workshop Conducted by the Pennsylvania State University College of Engineering, June 12–14, 1975, ERDA Doc COO-2560-1.
- 2 H.C. Fischer: »Annual Cycle Energy System (ACES) for Residential and Commercial Buildings», Proceedings of the Workshop on Solar Energy Storage Subsystems for the Heating and Cooling of Buildings, Charlottesville, Virginia, April 16–18, 1975, sid 129.

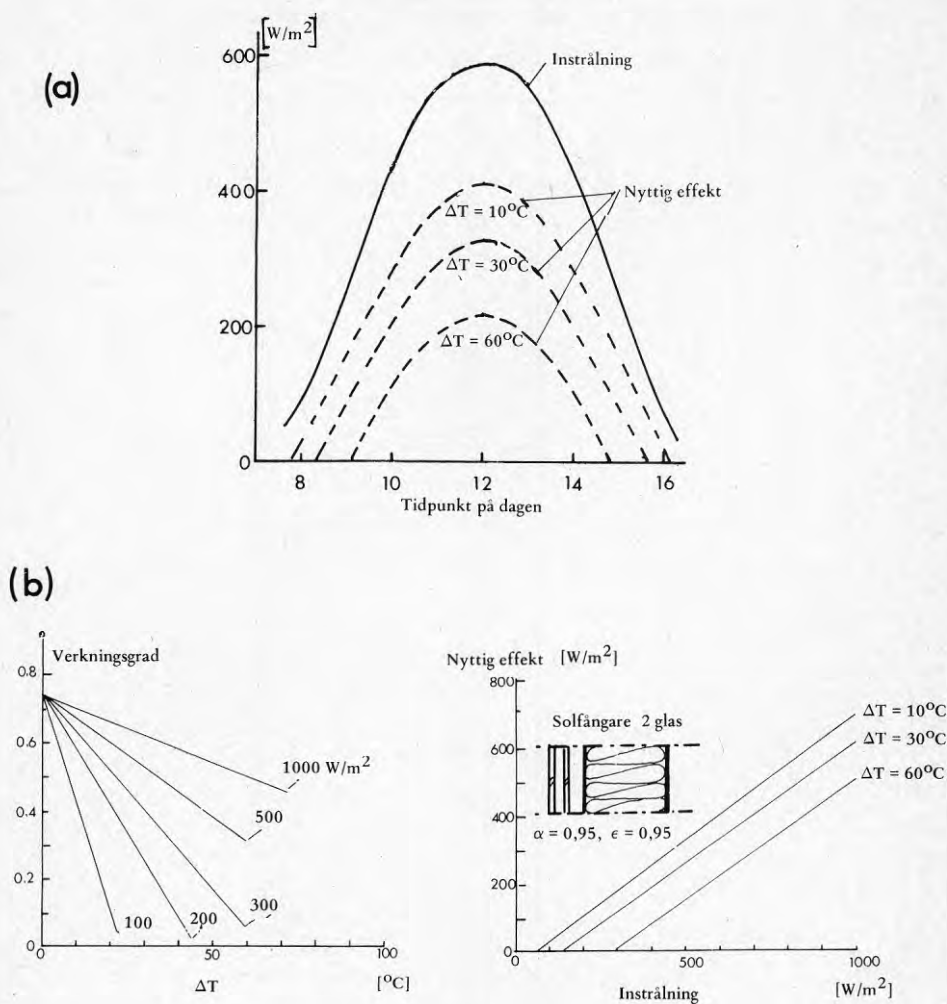
Figur 3 illustrerar betydelsen av att hålla låg temperatur på den plana solfångaren för att få effektiv solinfångning. Figuren visar karakteristiken för en vanlig plan solfångare med två glas och svartmålad yta¹. Den effektiva absorptionskoefficienten α antas vara 0,95 och den effektiva emissionskoefficienten $\epsilon = 0,95$. Som framgår avtar verkningsgraden starkt med temperaturen på solfångaren visavi omgivningen, figur 3b. En klar novemberdag kan instrålningen i Stockholm när den är som bäst närma sig den heldragna kurvan enligt figur 3a. Den nyttiga effekten blir starkt beroende av $\Delta T =$ (solfångarens -omgivningens temperatur). Nyttiga effekten för några ΔT -värden ges av de streckade kurvorna i figur 3a. Ytorna under dessa förhåller sig approximativt som 1 till 2 till 3, vilket innebär att man vid $\Delta T = 30^\circ\text{C}$ fångar in dubbelt, och vid $\Delta T = 20^\circ\text{C}$ tre gånger så mycket värme som vid $\Delta T = 60^\circ\text{C}$. I husuppvärmningssammanhang kan det alltså vara väsentligt att ha möjlighet till lågtemperaturvärmelagring och lagra stora mängder vid konstant temperatur 10 till 20°C över rumtemperatur.

Utjämning av belastningen på ett kraftnät

Som inledningsvis berördes har det ökade behovet att utjämna belastningen på ett kraftnät bidragit till det nyvaknade intresset för värmelagring. Ojämn belastning medför att en stor del av anläggningarna under långa tidsperioder inte används i full kapacitet. För att ta hand om extrema toppbelastningar måste dessutom lättreglerade kraftverk tas i anspråk, i regel oljeeldade kondenskraftverk som ger ett högt energipris. Kan effektbehovet hållas någorlunda konstant blir besparingar i kraftverk och kringutrustningar betydande.

Konstant effektuttag kan ibland åstadkommas genom att låta vissa delar av konsumtionen styras av behovet på andra områden. I Israel erbjuder t.ex. den vidsträckta konstbevattningen möjligheter till belastningsutjämning efter denna princip. Pumpningen i konstbevattningssystemet avbryts under de tider på dygnet när annan belastning är hög.

1 V. Girdo: »Solvärmesystem för Husuppvärmning i Skandinavien», - Arbetsrapport, Institutionerna för Byggnadsteknik och Fysikalisk Kemiä KTH, Stockholm 1975.



Figur 3

(a) visar irradiansen (instrålningen) en klar novemberdag i Stockholm ($59^\circ 21'N$) jämfört insamlad (nyttig) effekt under antagande av de solfångarparametrar som ges av (b).

En mera generallt tillämpbar metod är energilagring. Kraftbolagets önskan att jämna ut fluktuationer i belastningen över dygnet och över veckan brukar återspeglas i taxestrukturen med speciella natt- och veckoslutsrabatter. Installation av värmelagringsenheter för korttidslagring blir därmed lönsamt för brukarna. På vissa håll i Tyskland och England har man dock introducerat så stor skillnad mellan natt- och dagtaxa att man fått toppbelastningar nattetid. Möjligheterna att i efterhand vända bilden är svårare när taxesättningen är låst genom långtidskontrakt med konsumenterna.

Även säsongslagring kan vara ekonomiskt lönsam. Det kan vara fallet om en stor del av kraftproduktionen används för uppvärmning i ett klimat med stora variationer i uppvärmningsbehov över året. Effektiv och billig säsongslagring av värme skulle då möjliggöra bostadsuppvärmning med ett förhållandevis litet kraftnät och ringa genereringskapacitet. Det skulle ju hållas igång vid full kapacitet hela året om. T.o.m. eluppvärmning skulle då kunna vara ekonomiskt lönsam i förhållande till andra uppvärmningsmetoder menar somliga.

Säsongslagring kan paradoxalt nog också bli aktuell om man har ett kraftigt beroende av vattenkraft. Produktionskapaciteten kan nämligen vara starkt årstidsberoende och inte alls svara mot konsumtionsbehoven.

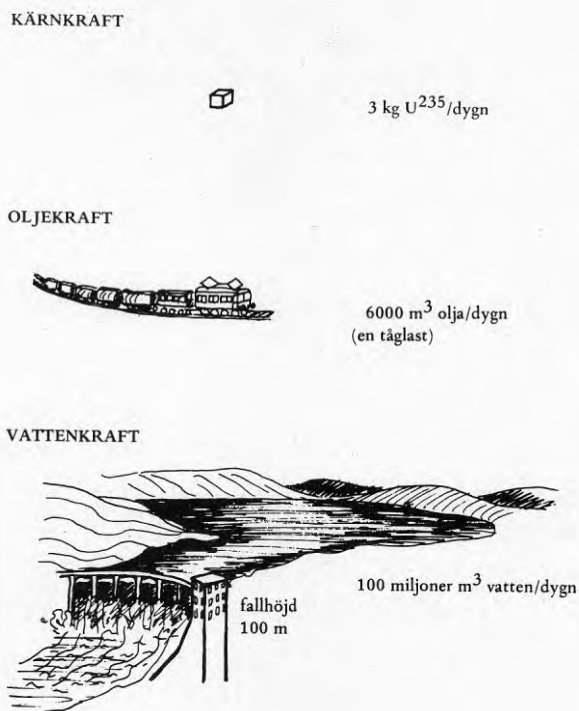
Lokaliseringen av värmelagren är en väsentlig fråga: om de skall placeras nära konsumenten eller vid kraftverket. I fjärrvärmesystem kan det vara fördelaktigt att ha speciella lagringsenheter mellan kraftverk och konsument. Lagring nära konsumenten ger fördelen av ett klenare distributionsnät eftersom detta kan utnyttjas till full kapacitet hela tiden. Är värmelagringen avsedd för senare kraftproduktion måste det givetvis förläggas nära kraftverket.

För lagring i anslutning till kraftproduktion blir i första hand högtemperaturvärmelagring aktuell. I ett konventionellt kraftverk kan toppbelastningarna jämnas ut med sådan lagring. I termiska solkraftverk fordras högtemperaturlager för att erhålla jämn ånggenerering. Med en ökad användning av kombinerad kraft- och värmeproduktion

tillsammans med fjärrvärme kan även lågtemperaturvärmelagring komma ifråga.

Effektiv energilagring och energikonvertering inte bara en fråga om att finna bränslen med hög energitäthet

Figur 4 illustrerar hur lagringstätheten för energi varierar högst avsevärt. Tre elektriska kraftverk, vilka alla ger 1000 MW, jämförs baserade på uran, olja eller vattenkraft.

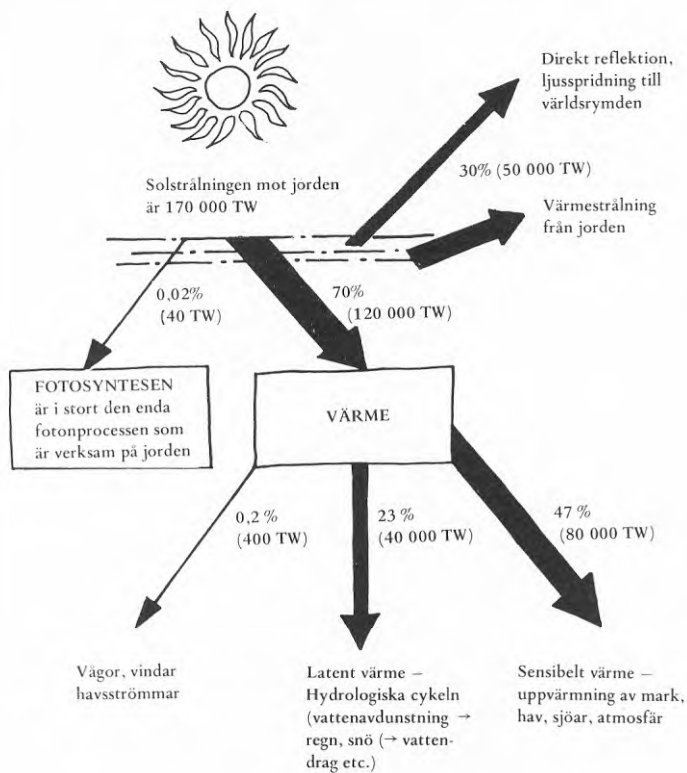


Figur 4

En jämförelse mellan tre olika kraftverk för 1000 MW elektricitet.

Det blir en illustration till att kärnenergi, kemisk energi och potentiell energi mäts med olika måttstock.

Att bara betrakta bränslet eller det arbetande mediet som figur 4 kan vara kraftigt missledande. Hela anläggningen för elektricitetsproduktion ger en mer relevant jämn-



Figur 5

Det globala flödet av solenergi (procentsiffrorna anger andelar av totala inflödet).

förelsegrund. Energitätheten i ett bränsle är givetvis viktigt men bör ses tillsammans med anläggningar för konvertering av energin till den energiform som slutligen nyttjas. Transporter kan kräva hög energitäthet hos ett bränsle, men ett extremt energitätt bränsle kanske ändå inte kan utnyttjas. Kärnkraft är t.ex. mer i undantagsfall aktuell som energikälla för enskilda fordon.

För att bedöma ingrepp i naturen måste man beakta de resurser som tas i anspråk för att få fram kärnbränslet, oljan eller vattnet, de landområden som blir involverade i gruvdrift, upparbetning etc. Viktigt blir också att se till de långsiktiga miljömässiga följderna.

Skulle vi lagra energin till ett elektriskt kraftverk i form av värme kommer lagringstätheten att hamna någonstans mellan olja och vattenkraft. För jämförelsen mekanisk energi – termisk energi kan det vara intressant att konstatera att en fallhöjd på 100 meter motsvarar en temperaturhöjning på 1/4 grad, om hela den frigjorda potentiella energin får värma upp vattnet. Engradsvattenfall och större är sällsynta (fallhöjd > 400 m) men världens högsta fall, Salto Angel i Venezuela ger faktiskt en temperaturnivå på mer än 2°C.

Värmelagring äger rum i naturen i stor skala, figur 5. De sätt för värmelagring som människan kommer att välja för samhällets energiomsättning kan vara helt andra. Påverkan på natur och omgivning måste dock hela tiden beaktas.

Tre sätt för lagring av värme

Värmeenergi kan man lagra på tre principiellt olika sätt, figur 6. De är

lagring som sensibelt värme

lagring som latent värme

omvandling till annan energiform, speciellt termokemisk lagring.

Sensibelt värme – För lagring av sensibelt värme behövs ett temperaturintervall där intervallets storlek bestämmer hur mycket värme som lagrats, jämför figur 6. Lagring

som sensibelt värme är den form som våra sinnen förstår bäst. De ger oss en viss uppfattning om värmeinnehållet genom att tala om hur pass kallt eller varmt lagringsmediet är. Värmeinnehållet i lagret kan dock variera avsevärt eftersom specifika värmekapaciteten, C_p , varierar inom vida gränser.

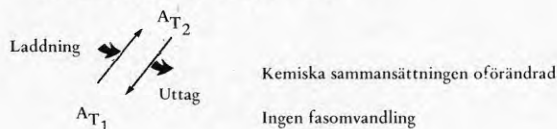
I naturen sker lagring som sensibelt värme i stor skala. Hela 47% av den totala solinstrålningen mot jorden lagras på detta sätt kortare eller längre tid och värmer upp mark, vatten och atmosfär, figur 5.

Latent värme är fasomvandlingsvärme. Ämnet är detsamma men vi har en ändring i struktur eller aggregationstillstånd, se figur 6. I energilagringssammanhang är omvandlingar mellan fast och flytande tillstånd, d.v.s. smältprocesser, mest undersökta, men omvandlingar helt i fast fas utnyttjas i några sammanhang. Övergångar till det gasformiga tillståndet har tillämpning i anslutning till olika former av termokemisk lagring, *vide supra*. Fasomvandlingen sker för ett rent ämne vid bestämd temperatur. Man kan alltså definiera en lagringstemperatur. Våra känselreceptorer säger oss därmed mindre om mängden värme som lagrats än i fallet sensibel värmelagring.

I naturen spelar vattnets olika fasomvandlingar stor roll för klimatet. Mycket stora värmemängder omsätts i den hydrologiska cykeln när vatten fryser och smälter, dunstar och kondenserar. En illustration till dessa processers betydelse för klimatet ges av det faktum att kondensationsvärmets svarande mot det regn som faller över Sverige är nästan hälften av det värme som själva solstrålningen ger.

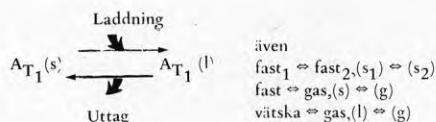
Termokemisk lagring – Lagring som sensibelt eller latent värme är de två egentliga lagringsformerna för värme. Värmeenergi är givetvis också möjligt att lagra i annan energiform. I praktiken är det väsentligen omvandling till kemisk energi som är aktuell för energilagring, d.v.s. lagring med hjälp av termokemiska reaktioner. Härvid utnyttjas reaktionsvärmets hos omvändbara (reversibla) kemiska reaktioner. Vid den kemiska reaktionen upptas värmets dels som organiserad energi, fria energin ΔG , dels som oorganiserad energi i entropitermen. I speciella fall kan man utnyttja en reversibel kemisk reaktion där jämvikt hela tiden råder vid lagringstemperaturen, men där

1 SENSIBELT (FÖRNIMBART) VÄRME



$$\text{Lagrade energimängden } W = \int_{T_1}^{T_2} M C_p dT \approx M C_p (T_2 - T_1)$$

M = mängd värmelagringsmedium T_2 = lagringstemperatur
 C_p = specifikt värme T_1 = användningstemperatur

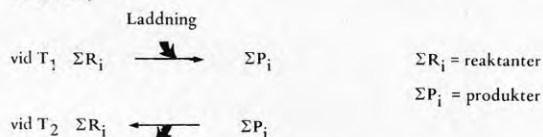
2 LATENT (BUNDET) VÄRME = FASOMVANDLINGSVÄRME – VANLIGTVIS SMÄLTNING/STELNING: (s) \leftrightarrow (l)

$$\text{Lagrade energimängden } W = \int_0^1 M \Delta H_{FO} d\alpha$$

M = mängd värmelagringsmedium α = bråkdel av värmelagringsmediet som omvandlats
 ΔH_{FO} = fasomvandlingsvärme

Lagringstemperaturen överensstämmer med fasomvandlingstemperaturen.

3 OMVANDLING TILL ANNAN ENERGIFORM – VANLIGTVIS MED TERMOKEMISKA REAKTIONER (Reaktionsvärme hos reversibla kemiska reaktioner)



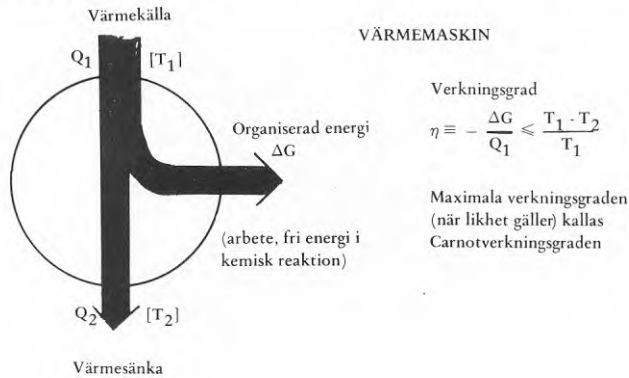
$$\text{Lagrade energimängden } W = \int_0^1 M \Delta H_{T_2} d\alpha$$

M = mängd värmelagringsmedium T_1 = laddningstemperaturen
 ΔH_{T_2} = reaktionsvärme vid T_2 T_2 = användnings- (och lagrings-) temperaturen
 α = bråkdel av värmelagringsmediet som reagerat

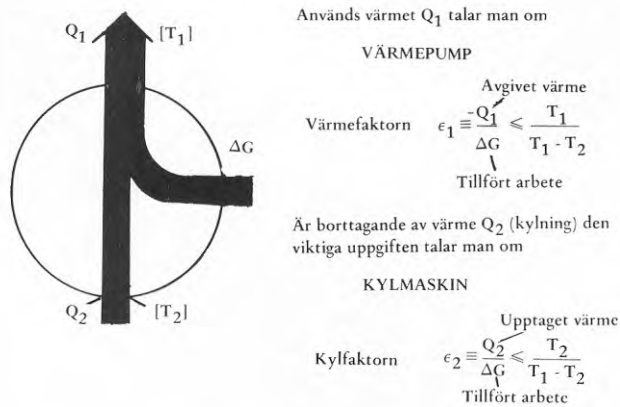
Figur 6

Olika principer för lagring av värme.

Omvandling av värme, Q , till organiserade energiformer, ΔG (arbete, kemisk energi) kräver enligt termodynamikens andra huvudsats alltid en *temperaturskillnad*, en *värmekälla* med den högre temp. T_1 och en *kylsänka* temp. T_2 där värme kan dumpas.



Energiomvandlingen kan också ske åt motsatt håll med tillförsel av organiserad energi samt lågtemperaturvärme och under bildning av högtemperaturvärme.



Figur 7

Omvandlingsmöjligheterna från värme till organiserad energi (mekanisk, kemisk) innehåller begränsningar.

jämviktsläget förskjuts vid energilagring (eller energiuttag). Lagring sker då enbart med entropitermen.

Det är givetvis även möjligt att lagra värme genom omvandling till de organiserade energiformerna mekanisk (potentiell eller kinetisk), elektrisk eller magnetisk energi, d.v.s. olika typer av arbete. Omvandlingen av värme till dessa energiformer eller till fri energi i en kemisk reaktion innehåller från termodynamiken väl kända begränsningar, vilket illustreras av figur 7. Möjligheterna att åstadkomma effektiv lagring ökar givetvis med ökande temperaturskillnad mellan laddning och uttag.

Vid LAGRING AV SENSIBELT ELLER LATENT VÄRME, princip 1 och 2, figur 6, kan ofrivilligt värmeuttag (läckage) i regel endast begränsas genom isolering. Detta leder till förluster, som ökar med lagringsperiodens längd.

Vid LAGRING MED TERMOKEMISKA REAKTIONER, princip 3, figur 6, kan produkterna ΣP_i lagras vid omgivningens temperatur. Detta innebär möjlighet till lagring utan värmeläckage – (som vid energilagring i bränsle utan behov av värmeisolering).

Lagringstätheter vid värmelagring

Många tillämpningar för värmelagring är direkt beroende av den lagringstäthet som kan åstadkommas. Tabell 3 kan vara en lämplig utgångspunkt för en diskussion om de lagringstätheter som kan nås vid värmelagring i jämförelse med övriga lagringsformer. Lagringen har grupperats efter energilag: värme, kemisk energi och mekanisk energi.

Beträffande värme har man anledning tala om högkvalitetsvärme och lågkvalitetsvärme beroende på temperaturen. Högtemperaturvärme kan alltid göras till lågtemperaturvärme. En primär anledning till att vi skiljer på energi av olika kvalitet är att det

Tabell 3

Några lagringståtheter

	[MJ/kg]	[MWh/m ³]
TERMISK		
Sensibelt, $\Delta T = 20$ K		
Vatten	0,84	0,023
Sten	0,616	0,012
Fasomvandling (smältning)		
Salthydrat	0,2	0,1
Fluorid	0,7	0,4
KEMISK		
Elektrokemisk cell		
Blybatteri	0,12	0,08
Högtemp.batteri (alkali)	1	
Fossila bränslen, kemiska bränslen		
Petroleum	40	8
Trä	15	2
Kol	30	13
Väte	1	0,4
(gas, 150 atm)		
Väte	100	2
(kondenserat)		
(som järntitanhydrat)	2	1,7
Termokemisk dissociationsreaktion		
A \rightarrow B + C	2	1
MEKANISK		
Metallsvänghjul	0,2	
»Vattenfall«, fallhöjd 100 m	0,001	0,003

alltid med gott utbyte är möjligt att få energi av lägre kvalitet från den av högre kvalitet medan omvändningen är svårare. Speciellt viktigt är den begränsning som sätts av Carnot för omvandlingen av värme till organiserade energiformer som kemisk och mekanisk energi, figur 7.

Den höga energitätheten hos de fossila bränslena framgår tydligt i tabell 3. Blybatteriets låga energitäthet i jämförelse med dessa förklarar väl varför den elektriskt drivna bilen är svår att göra konkurrenskraftig. Även med avancerade högtemperatur-

batterier får man förhållandevis låga lagringstätheter. Observera dock att det är den lagrade elektriska energin i blybatteriet som jämförs med den lagrade termiska energin i bränslena. De fossila bränslenas överlägsenhet för fordonsdrift är stor även med beaktande av Carnotverkningsgraden.

I vissa lagringssammanhang är energin per viktsenhet mera väsentlig än energin per volymenhet. För transportsektorn, speciellt flyget kan detta vara fallet. Inom andra områden råder motsatta förhållandet. För ett energilager avsett för bostadsuppvärmning placerat i en källare spelar vikten inte lika stor roll som den volym lagringen tar i anspråk.

Lagringen som sensibelt värme och som latent värme är de egentliga lagringsformerna för värme. De exempel som givits i tabell 3 på lagring som sensibelt värme är med vatten och sten som lagringsmaterial. De representerar på viktsbas i stort det område över vilket värmekapaciteterna varierar. För latent värme anges i tabell 3 smältvärme för salthydrat och fluorider. Dessa smältvärmen har valts eftersom de illustrerar grupper av substanser som diskuteras i smältvärmelagringssammanhang. Salthydraterna är salter med kristallvatten, som vanligtvis smälter i området 0-150°C. Fluorider är ett exempel på högttemperatursmältor, smältpunkt 500-1000°C. Fasomvandling till gasfas kan ge betydligt högre lagringstätheter, åtminstone på viktsbas, men eftersom en gas är involverad fås en mycket låg volumetrisk lagringstäthet.

KAPITEL II VÄRMELAGRING MED PASSIVA OCH AKTIVA SOLVÄRMESYS- TEM

Passiva system

System för soluppvärmning kan delas in i aktiva och passiva. De aktiva systemen har mekaniska anordningar såsom pumpar eller fläktar för att transportera värmet mellan solfångare, värmemagasin och nyttjandetrymme. Passiva system saknar sådana anordningar. Värmet distribueras därvid genom strålning, ledning eller naturlig konvektion. Värmetransporten bygger ofta på termosifonprincipen. Denna illustreras för en solvattenvärmare i figur 8. Cirkulation åstadkommes genom att utnyttja densitetsskillnaden mellan varmt och kallt vatten. Cirkulationsmediet kan givetvis vara något annat än vatten. I många system är det luft, se figurerna 12 och 16.

Nedan behandlas olika principer för energilagring i passiva solvärmesystem. Samma principer kan ofta användas även i aktiva system.

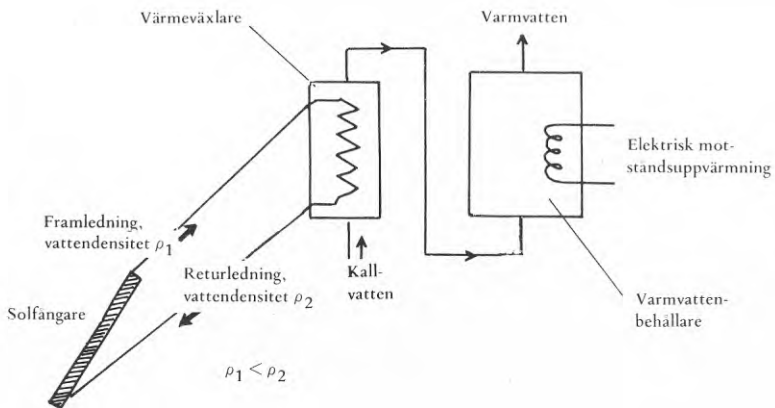
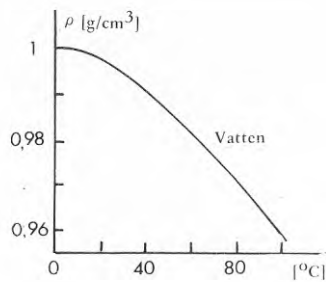
Princip: Sol → nyttjandetrymme ⇌ värmelager – Principen har i alla tider använts i husbyggande och innebär att avpassa fönstrens storlek och orientering så att ett behagligt inomhusklimat råder dygnet runt, figur 9. Hela byggnaden är uppbyggd efter växthus- eller hålrumsprincipen, figur 10. För att tillvarata överskott av solvärme för nattens uppvärmningsbehov har byggnaden en stor termisk massa, vilken uppvärms under dagen. Mängden på så sätt ackumulerad solvärme kan anpassas till behovet genom att solljuset avskärmas. Ofta används bara en fast skärm för detta ändamål. Vär-

meförlusterna genom fönstren nattetid minskas med åtgärder som glasning, persienner, fönsterluckor etc.

Förutom att den termiska massan måste vara stor måste också väggar och golv vara

TERMOSIFON
(gravitetskonvektion)

Värmeöverföring genom själv-cirkulation orsakad av densitetsskillnad mellan uppvärmt och kallare cirkulationsmedium



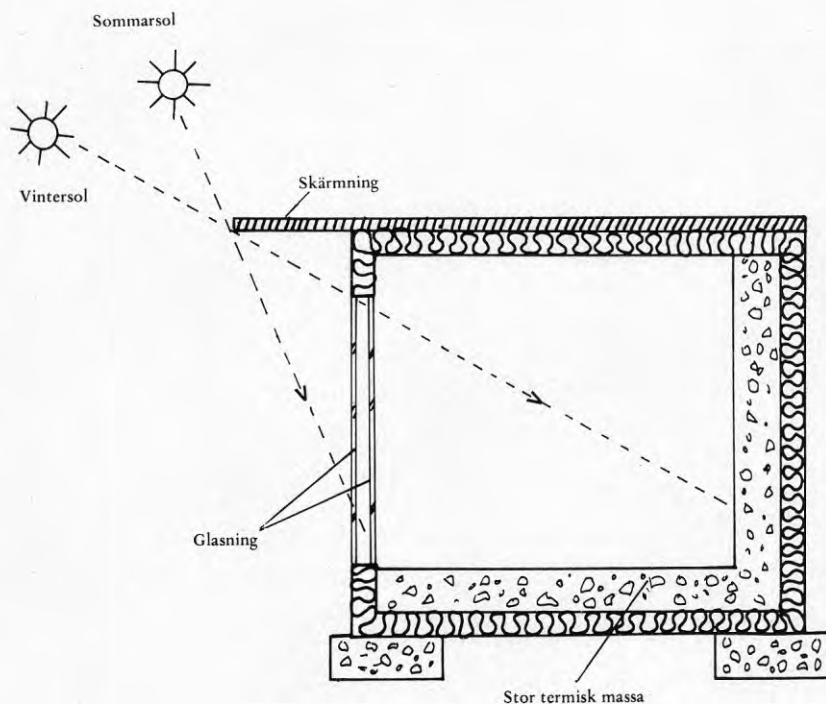
Figur 8

Varmvattensystem med själv-cirkulerande solvattenvärmning¹.

1 Figuren hämtad från Ib Möller, P. Isakson och S. Lönn: »Solvattenvärmare för Sommarbruk», VVS Informationsskrift 1976:1.

byggda så att de lätt tar upp och strålar ut värme. Vanligen är de av sten- eller jordmaterial, under senare tid betong. Mattor och andra textilier förhindrar den effektiva värmeväxling som krävs, varför ytan på den termiska massa måste hållas kal. En väsentlig nackdel med konstruktionen är att den tenderar ge överhettningseffekter och ganska stora temperaturskillnader i nyttjandetrymmena.

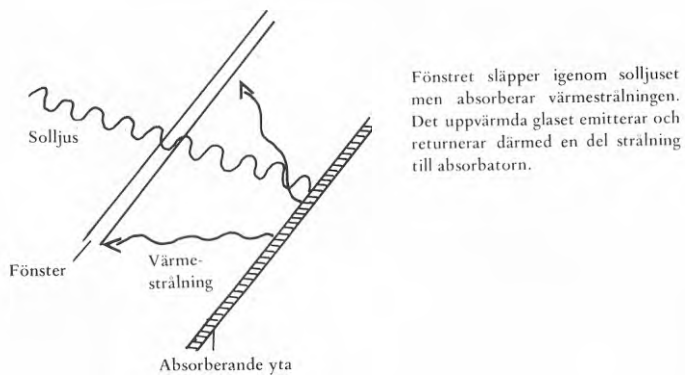
Principen kan ses i olika utföranden hos många kulturer. I de enklaste formerna fö-



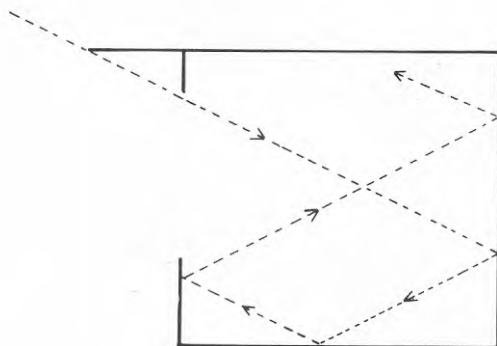
Figur 9

Principen: Sol \rightarrow Nyttjandetrymme \Rightarrow Värmelager.

rekommer inte ens glasning. Några mer kända historiska exempel på detta byggnads-sätt utgör Sokrates solhus och Puebloindianernas klippboningar i Nordamerika.



Även utan glasning får man i viss mån den önskade effekten speciellt om öppningen relativt sett är mindre, jämför strålgången i figuren.



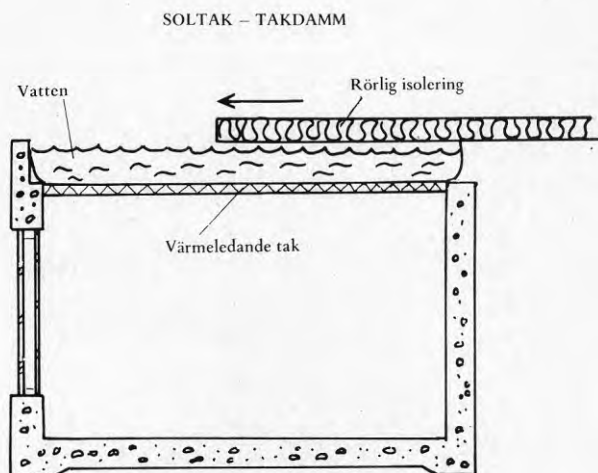
Figur 10

Växthuseffekten.

Princip: Sol → värmelager → nyttjandetrymme – Principen sol → värmelager → nyttjandetrymme innebär att solfångare och lager tillsammans utgör en enhet. Den här principen är speciellt tillämpbar i klimat med regelbundet solsken på dagarna och kalla nätter. Beroende på ortens latitud orienteras den termiska massan i allmänhet antingen horisontellt (soltak) eller vertikalt (solvägg).

I södra USA används således lämpligen *soltak*, figur 11. Ett system går under benämningen »Skytherm» och har utformats av Harold Hay. Solfångaren utgörs där av en grund vattendamm på hustaket. I en annan billig konstruktion har man vattnet i plastsäckar. En rörlig isolering kan föras över dammen nattetid. Från vattnet överförs värmets till nyttjandetrymmet via taket.

Sommartid kan funktionen reverseras och nyttjas för kylning. Dammen står öppen nattetid och kyls av och täcks under dagtid.

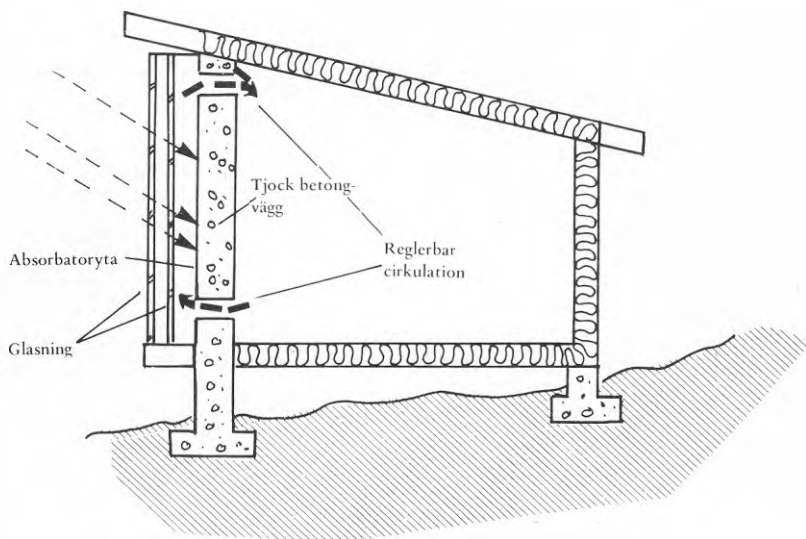


Figur 11

Solfångning och lagring i byggnadens takelement.

Solinfångning på en horisontell termisk massa har den stora fördelen att man inte blir beroende av söderriktade fasader.

I Pyreneerna har principen med *solvägg* kommit till tillämpning. Där förekommer den kända »Trombe-Michel väggen» som illustreras i figur 12. En glasad solvägg täcker i detta fall hela söderfasaden. Vägggen utgörs av svartmålad betong med en stor termisk massa. Värmet överförs till nyttjandetrymmet med hjälp av självcirkulerande luft mellan glasing och absorбатыryta. Luftflödet regleras med ventiler.



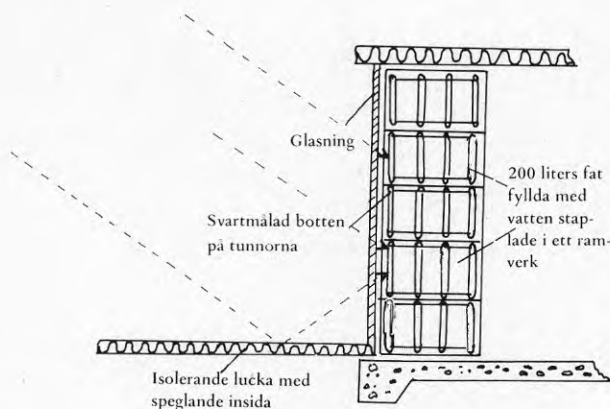
Figur 12

Solhusen i Odeillo, Frankrike med s.k. Trombe-Michel solvägg. Under klara vinterdagar tillförs rummen solvärme enligt termosifonprincipen med luft cirkulerande på det sätt som anges på bilden. Mot kvällen har betongväggen värmts igenom och fungerar nattetid som radiator.

Även i USA har man tagit fram konstruktioner efter principen solvägg. En omtalad variant är Steve Baers »tunnvägg», figur 13. Innanför ett stort fönster, på ett regelverk har denne staplat vattenfyllda plåtfat. Fatens utåtvända ytor är svartmålade. Fönstret har luckor på utsidan som tjänar det dubbla syftet att värmeisolera nattetid när de är uppfällda, och att öka instrålningen dagtid när de ligger på marken och reflekterar solljuset.

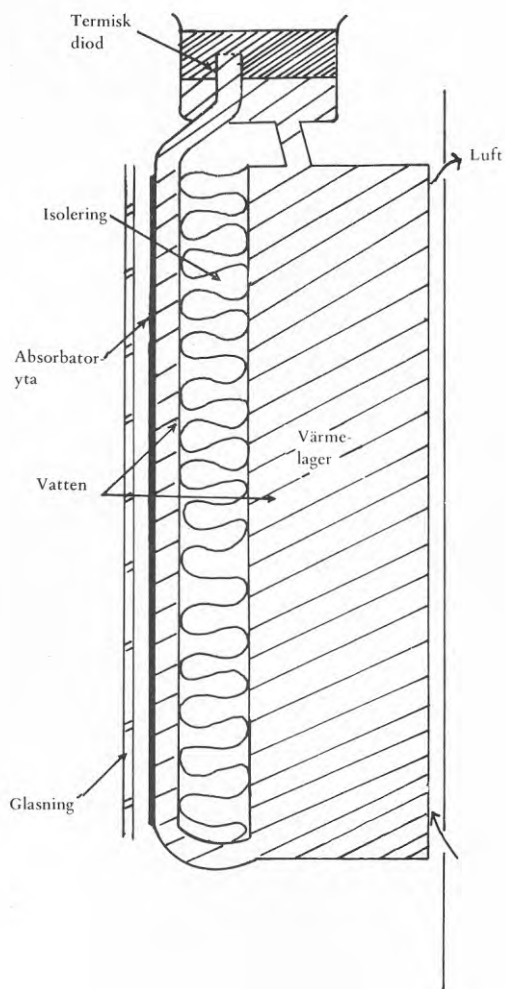
I Baers system utnyttjas vattens höga värmekapacitet. För att undvika överhettning kan emellertid bara ett snävt temperaturintervall användas vilket begränsar lagringstätheten. Maria Telkes har tänkt sig salthydrater i solväggen och även gjort en del provkonstruktioner efter denna ide. Smältvärmelagring borde vara idealisk i passiva tillämpningar av typ solvägg genom att lagringen kan ske vid konstant temperatur.

Speciellt tilltalande konstruktioner skulle möjliggöras om själva byggnadsmaterialet ges smältvärmelagrets egenskaper med stor värmeomsättning vid rumstemperatur. En variant i form av porös betong, med inkapslat smältlagringsmaterial, finns redan som



Figur 13

Baers solvägg med vattenfyllda tunnor.



Figur 14

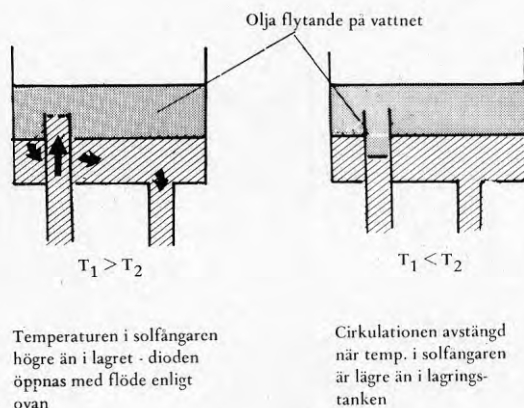
Solvägg med backventil (termisk diod, se figur 15).¹

1 S. Buckley: »Thermic Diode Solar Panels», Sunworld, Aug. 1977, No 5, sid 7.

prototyp på marknaden (Thermocrete), se vidare Kapitel IV. Även andra kompositter av byggnadsmaterial och fasomvandlande substans provas (Brookhaven, se Appendix).

Principen solvägg finner vanligen sin bästa tillämpning för hus som är byggda på relativt branta sydsluttningar. Där har man möjlighet att undvika skuggningar från andra markobjekt vilket byggnadsmetoden kräver.

Princip: Sol → solfångare → värmelager → nyttjandetrymme – Byggs en isolering in mellan absorberytan och den termiska massan är solfångarfunktionen separerad från värmelagret. Detta ger möjlighet att nästan helt eliminera värmeförluster från lagret till omgivning. En viss möjlighet till reglering av värmetransporten mellan solkollektor och lager förbättrar systemens prestanda.

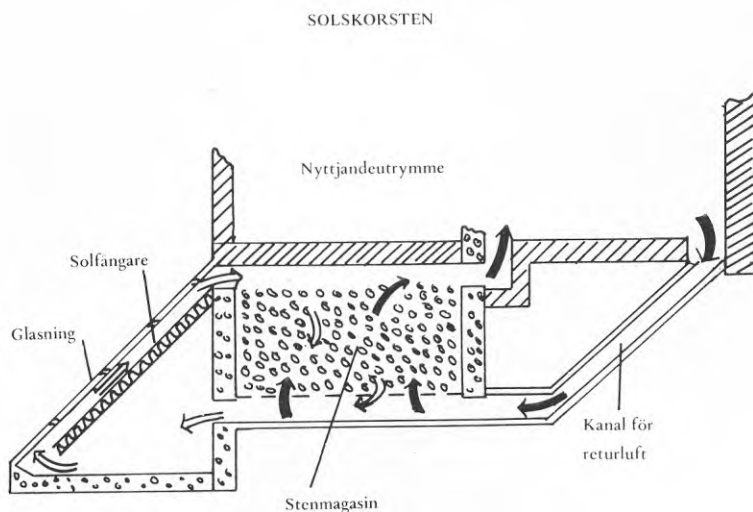


Figur 15

Figuren visar en termisk diod, vilket är ett varunamn på en uppfinning gjord av MIT-forskaren Shawn Buckley. Den fungerar som backventil i termosifonkretsar och öppnar för ytterst små tryck ($\sim 0,1$ torr).

I figur 14 visas en variant av principen med solfångarfunktionen och värmelagret skilda åt. Här finns en passiv reglermekanism, den s.k. termiska dioden, figur 15, som hindrar värmetransporten att gå åt oönskat håll när solfångaren är kallast.

Solskorstenen är ett annat exempel som bygger på naturlig konvektion av luft (figur 16). Figuren illustrerar principen bakom solvärmesystemet i Paul Davis hus i New Mexico. För konstruktionen står framför allt Steve Baer, uppfinnaren till den tidigare beskrivna »tunnväggen». Luftflödet regleras genom öppning och slutning av ventiler. Det går på detta sätt att få ett flöde direkt från solfångare till nyttjandetrymme, men också att låta värmelagret i form av stenmagasinet vara en buffert. Man kan urskilja två cirkulationskretsar. Den ena kretsen är markerad med öppna pilar



Figur 16

Davis hus är ett exempel på ett passivt system som arbetar efter principen sol → solfångare → värmelager → nyttjandetrymme.

och anger flödet mellan solfångare och stenmagasin. Den andra kretsen, fyllda pilar, beskriver cirkulation mellan magasin och nyttjandetrymme.

Aktiva system

Vanligast är dock att regleringen sköts på ett aktivt sätt. Därmed är vi inne på aktiva system. En mät-, regler- och styrutrustning i ett solvärmesystem ger en helt annan möjlighet att optimera systemet efter rådande klimatologiska förhållanden. Det ger vidare stor frihet vid val av kombinationer av kollektor, energilager, värmedistributionssystem och byggnadsteknik.

Av dessa anledningar har det framför allt varit aktiva system som intresserat solhusbyggare i Skandinavien.

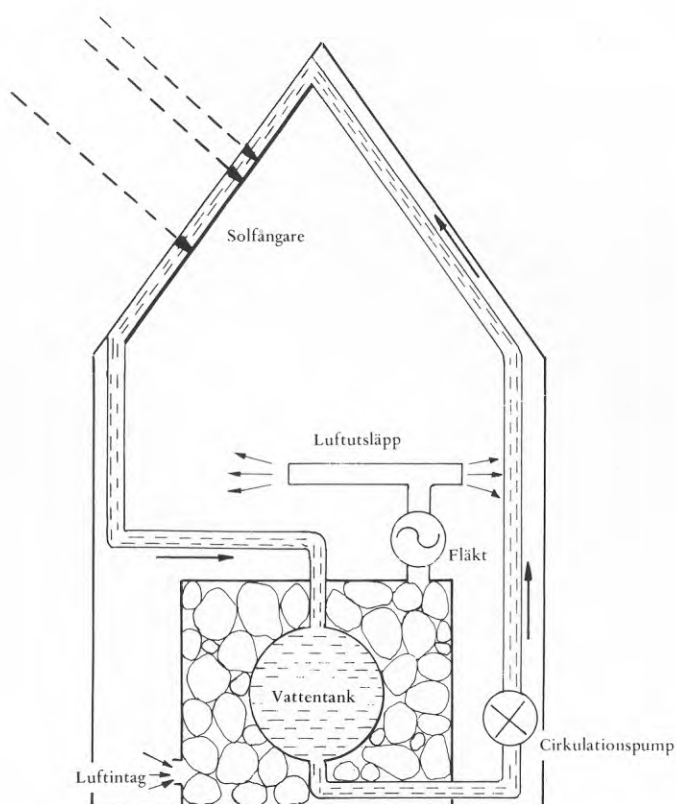
P.g.a. det hart när obegränsade antal möjligheter till kombinationer av solkollektor, värmelager, distributionssystem, styrstrategi, hjälputrustning o.s.v. som aktiva system tillåter kan här inte redogöras för olika sådana kombinationer. I fortsättningen kommer systemen endast att beröras i förbigående där det är nödvändigt i de sammanhang där olika typer av lager diskuteras.

Allmänt gäller för ett värmemagasin i anslutning till bostadsuppvärmning att

- i) värmeläckage från värmelagret inte är en förlust om lagret placeras i själva byggnaden. Det utgör dock ett okontrollerbart värmetillskott till nyttjandetrymmena.
- ii) läckage från värmelagret blir mera allvarliga vid system som arbetar med lagring över längre tidsperioder.

Som ett exempel på ett aktivt system visas i figur 17 principen för ett s.k. Thomasonhus. Det första huset byggdes i Washington av juristen Thomason. I detta finns

till skillnad från Davis hus inte möjlighet att uppvärma bostadsutrymmet direkt från solfångare. Värmet måste hela tiden passera värmelagret. Det kan vara en fördel att som i Thomasonhuset ha två olika överföringsmedier. Instrålningsperioderna är ofta intensiva och ger stora effekter. Då kan vatten vara ett bättre överföringsmedium än luft.



Figur 17

Thomasonhuset är ett exempel på ett aktivt system som arbetar efter principen sol → solfångare → värmelager → nyttjandetrymme.

KAPITEL III SENSIBELT VÄRME

Teoretisk gräns för lagringstätheten

Statistiska termodynamiken visar på följande övre gräns för värmekapaciteten hos en kemisk förening

$$C_v = 3aR \approx a \cdot 25 \text{ J/mol,K}$$

där C_v = molära värmekapaciteten vid konstant volym, [J/mol,K]

a = antalet atomer i molekylen

R = gaskonstanten.

Ett specialfall är Dulong-Petits regel som säger att $C_v = 3R$ för ett monoatomärt fast ämne. Regeln är alltså tillämpbar på grundämnena.

Man närmar sig gränsvärdet vid så höga temperaturer att alla atomvibrationer är »fullt exciterade». När detta inträffar beror på antalet och styrkan av de kemiska bindningarna i molekylerna. Atomer som är löst bundna till varandra exciteras lättare och närmar sig därför gränsvärdet vid lägre temperaturer.

Regeln gäller inte när kemiska reaktioner eller fasomvandlingar sker – inte heller strikt för vätskor där speciella effekter kan göra sig gällande. Det kan emellertid vara av intresse att jämföra värmekapaciteten för vatten med regeln ovan. Vattenmolekylen har vibrationer som är nästan fullt exciterade vid rumstemperatur – dessutom är

vattenmolekylerna löst bundna till varandra med lätt exciterade vätebindningar. Således har vatten vid rumstemperatur en värmekapacitet av $C_p = 75,2 \text{ J/mol,K}$, d.v.s. nära den teoretiska gränsen för fasta ämnen ($C_v = 75 \text{ J/mol,K}$). Även andra vätskor brukar vid rumstemperatur komma nära den övre gränsen enligt ovan.

Kopps regel ger ofta en bra uppskattning av värmekapaciteterna. Denna regel säger helt enkelt att värmekapaciteten för en kemisk förening i fast fas kan approximeras med summan av värmekapaciteterna för de i molekylerna ingående grundämnena.

Tabell 4

Specifika värmekapaciteten hos några material.

	[J/g,K]	[kJ/m ³ ,K]
Vatten (l)	4,2	4200
Is	2,0	1900
Paraffin	2,9	2600
Trä	1,8	900
Betong	0,9	2100
Glas	0,8	2000
Tegel	0,8	1700
Granit	0,8	2100
Aluminium	0,9	2500
Järn	0,5	3900
Magnetit	0,8	4100
Sand	0,8	1200
Glasull	0,7	30
Luft	1,0	1

Värmeinhåll per vikt och volym

Approximationerna ovan innebär att ämnen med låg molvikt skulle ha hög värmekapacitet per viktsenhet. Det är alltså ej förvånande att det är svårt att hitta ämnen som har ett högre värde än vatten.

Ofta är dock värmekapaciteten per volymsenhet mer intressant. Därmed är det önskvärt att ämnet har låg molvolym. Skall t.ex. ett stenmaterial användas i ett värmelager bör man överväga alternativet med järnmalm magnetit. Magnetit har den för stenmaterial normala värmekapacitiveteten $0,8 \text{ J/g}\cdot\text{K}$ men på volymsbas får den på grund av sin höga densitet ett värde som är nästan lika högt som för vatten, jämför tabell 4.

En rättvis jämförelse mellan lagringsförmågor hos värmemagasin måste inkludera dödvolum, volym som tas i anspråk för värmeväxlare och behållare etc. Dödvolymer blir större i en stembädd än i en vattentank men å andra sidan kan en stembädd ges ett enklare utförande.

I en byggnad ger konstruktionsmaterialen själva i regel en god korttidslagring av värme, jämför tabell 4 som ger specifika värmekapaciteter för några vanliga material. På viktsbas blir inte skillnaden så stor mellan de olika materialen, vilket gör att värmelagringsförmågan på volymsbas i stort följer densiteten.

Separata värmemagasin på bas av sensibelt värme har vanligtvis sten eller vatten som lagringsmedium. Lagring av högtemperaturvärme i speciella järngöt och keramiska material förekommer också.

Lagring i packad fast bädd

Värmemagasin med fast material byggs ofta enligt principen packad fast bädd, figur 18. Lagringsenheten är därvid packad med fasta kroppar i direkt kontakt med ett värmeöverföringsmedium som fyller utrymmet mellan kropparna. Materialet är i regel sten varvid man talar om värmelagring i stembädd.

Magasinet utformas så att värmeöverföringsmediet strömmar vertikalt genom båd-

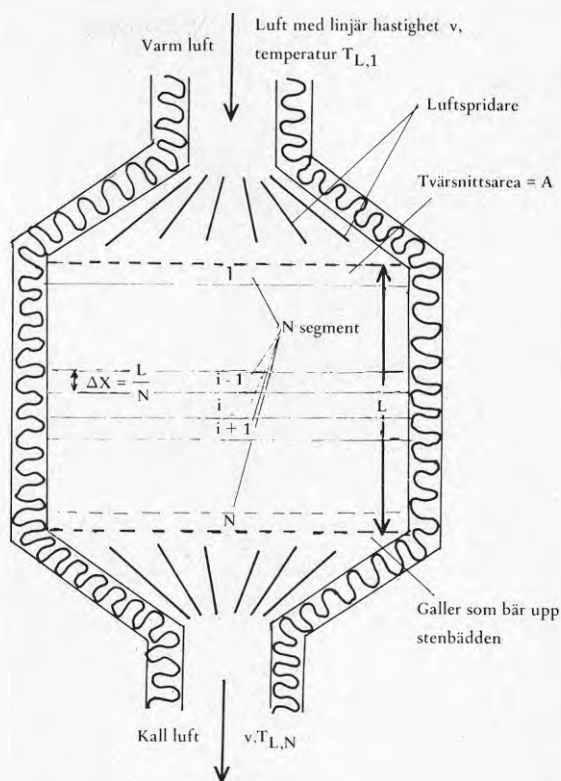
den. Vid laddning sker detta uppifrån och vid värmeuttag med omkastad flödesriktning. Vertikalt flöde är viktigt av flera orsaker. För det första blir flödet genom magasinet mer homogent. I en packad bädd riskerar man nämligen att få det övre materialet lösare packat än det i botten. Vid horisontellt flöde uppstår lätt kanalisering i övre delen avmagasinet. Flödet blir då ojämnt. För det andra blir temperaturgradienten »rätt» i det vertikala magasinet, d.v.s. man når en stabilare temperaturskiktning i bädden. Konvektiv omblandning kan ofta helt elimineras om lämplig stenstorlek väljs.

Det är väsentligt att utnyttja den skarpa gräns mellan kallt och varmt lagringsmedium som det är möjligt att åstadkomma i en stembädd. Det går ganska väl att beräkna hur temperaturen i olika delar av magasinet förändras vid laddning och uttag. Man brukar tillämpa ett förfarande av det slag som visas i figur 18. För ett dygnslager i ett bostadsuppvärmningssystem kan temperaturprofilerna se ut som i figur 19. Med konstant temperatur på det tillförda värmnet är det lättare att vidmakthålla en skarp temperaturgräns.

Stenstorleken måste optimeras, väsentliga förhållanden som man då måste beakta är

- i) stenarna måste vara så stora att hålrummen inte får alltför små dimensioner, flödesmotstånd/tryckfall leder annars till stora effektbehov för fläktar.
- ii) stenarna måste å andra sidan vara så små att de temperaturgradienter som uppträder i stenarna inte i alltför hög grad försvårar temperaturskiktningen. I teorin för lagring i stembädd enligt figur 18 försummas gradienterna i stenarna helt. Högre ledningsförmåga tillåter större stenar.
- iii) materialet bör ha en snäv storleksfördelning. Porositeten i bädden kan visserligen minskas om stenar av olika storlek packas, men därvid uppstår risk för onödiga tryckfall och kanalbildning i delar av bädden.

Stembädd i solvärmehus – För husuppvärmning med stembädd som lager är vanligen luft värmeöverföringsmedium. Som ovan sagt rekommenderas att stenarna skall hål-



För varje segment erhålls 2 ekvationer enligt vidstående, alltså totalt $2N$ ekvationer för bädden.

Det kan vara svårt att erhålla ett gott värde på det volumetriska värmeövergångstalet sten-luft

$$h_v = h \frac{y_{sten}}{V_{bädd}}$$

Värmeövergångstalet sten-luft

Stenmaterialets yta per volymenhet bädd

Figur 18

*Teori för lagring av värme i packad stenbädd.*¹

- 1 S.A. Klein: »Mathematical Models of Thermal Storage», Proceedings of the Workshop on Solar Energy Storage Sub-systems for the Heating and Cooling of Buildings, Charlottesville, Virginia, April 16–18, 1975, sid 119.

BETRAKTA ELEMENT i och gör följande antaganden:

1. Segmentet har en enhetlig temperatur T_i (ingen radiell temperaturgradient förekommer)
2. Temperaturgradienten inom en sten är försumbar

Värmeövergångstalet sten-luft per ytenhet sten $\frac{hr}{\lambda} < 0,1$

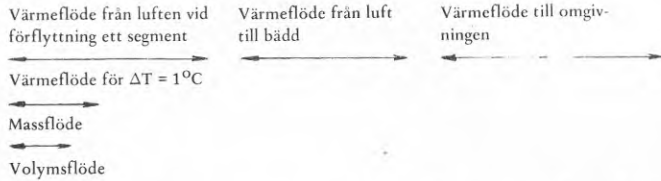
stenens radie

stenmaterialets värmeledningstal

L = luft
S = sten
B = bädd (luft+sten)

3. Luftflödet är likformigt fördelat

LUFTEN



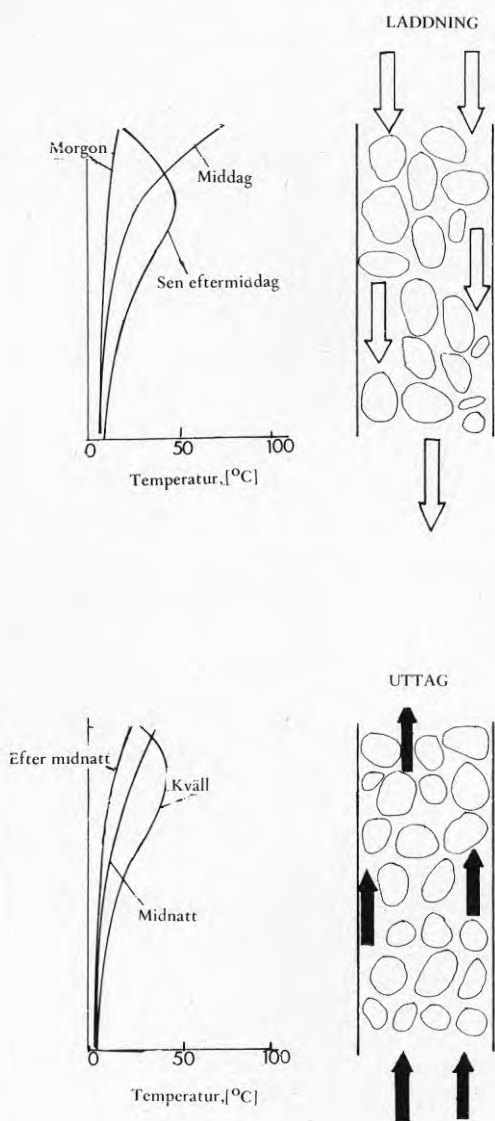
$$v A \epsilon \rho_L C_L (T_{L,i-1} - T_{L,i}) = \Delta X A h_v (T_{L,i} - T_{S,i}) + k_{loss} (A_{loss}/N) (T_{L,i} - T_{omg})$$

v : luftnast
 A : bäddens tvärsnitt
 ϵ : andel luft i bädden
 ρ_L : luftens densitet
 C_L : specifika värmet för luft
 $(T_{L,i-1} - T_{L,i})$: temperatursänkning när luften vandrar från segment i-1 till segment i
 ΔX : segment tjocklek
 A : tvärsnittsarea
 h_v : volumetriska värmeövergångstalet
 $(T_{L,i} - T_{S,i})$: temp.skillnad mellan luft och sten
 k_{loss} : effektiv värmeledningstalet för värmeläckage till omgivningen
 (A_{loss}/N) : ytan av segmentet genom vilken värmeförlusterna sker
 $(T_{L,i} - T_{omg})$: temp.skillnad luft-omgivning

STENMATERIALET

$$\Delta X A (1-\epsilon) \rho_S C_S \frac{dT_{B,i}}{dt} = \Delta X A h_v (T_{L,i} - T_{S,i})$$

$\Delta X A (1-\epsilon)$: andel sten i bädden
 ρ_S : stenens densitet
 C_S : stenmaterialets specifika värme
 $\frac{dT_{B,i}}{dt}$: segmentets volym
 $\Delta X A h_v$: värmeöverföringshastighet för $\Delta T = 1^\circ C$
 $(T_{L,i} - T_{S,i})$: temperaturskillnad luft-sten
 Hastighet i värmeupptag hos stenmagasinet i
 Hastighet i värmeöverföring från luft till stenmagasinet i

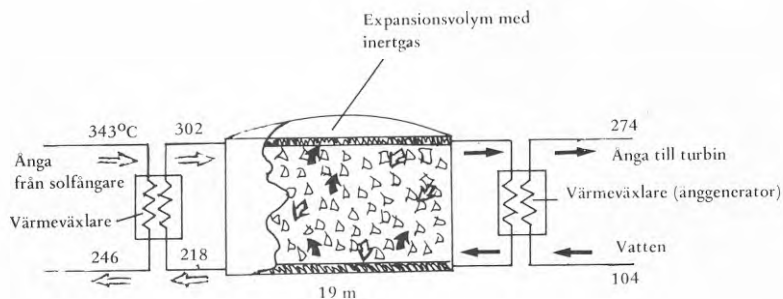


Figur 19

Typisk temperaturfördelning i en packad stenbädd under laddning och uttag.

la samma storlek. Dödvolymen blir då normalt så stor som en tredjedel av totalvoly-
men. För korttidslagring är en stenstorlek på 5 cm diameter vanlig. För att få till-
räckligt hög värmeöverföringshastighet krävs ett ganska stort luftflöde. Erfarenheter
från experimenthus visar att energibeloppen som tillförs genom de elektriska fläk-
tarna, som transporterar luften, utgör en betydande del i den totala energibalansen.
En annan erfarenhet är att läckage i värmesystemet kan vara svåra att bemästra och
starkt påverkar karakteristiken i negativ riktning.

Stora magasin i anslutning till solkraftverk – I det amerikanska forskningsprogram-
met för produktion av el i termiska solkraftverk med spegelpark, central mottagare
och ånggenerering har man i första hand valt att satsa på lagring i stenbädd med olja



Lagringscisternen är fylld med krossad sten och sand i förhållandet 2:1, totalt
10000 ton.

Olja används som värmeföringsmedium (Caloria HT 43 från Exxon Corp.), totalt
1200 m³.

Lagrad värmeinnehåll 180 MWh.

Figur 20

*Lagringsystem i solkraftverk. Försöksanläggning enligt Rockwell International &
McDonnell Douglas.*¹

1 R.C. Mitchell, G.R. Morgan och G. Coleman: »Gravel and Liquid Storage System for Solar Thermal Power Plants»,
Sharing the Sun, Aug. 15–20, 1976, Winnipeg, Vol. 8, sid. 84.

som överföringsmedium. Systemet är framtaget av R. Kwell International och McDonald Douglas, figur 20. En högstabil olja framställd ur petroleum som skall tåla temperaturer över 300°C används som värmeöverföringsmedium mellan stenbädd och ångkretsar. Så stora mängder olja går åt att värmekapaciteten för denna ger ett väsentligt bidrag till totala värmelagringen. Det uppges att 75% av den totala kostnaden för lagringsenheten hänförs till lagrings- och överföringsmedium. För den aktuella tillämpningen bedömdes överföring med olja vara fördelaktigare än överföring med luft eller annan gas som skulle krävt större värmeväxlare och temperaturfall och erfordrat avsevärd fläktkapacitet. God effektivitet vid ånggenereringen fordrar att temperaturskiktningen i lagringsmaterialet utnyttjas maximalt. Förförsök har visat att temperaturfallet i bädden kan hållas inom ett snävt skikt.

Lagring i vätskefas – vattentank

För värmelagring i vätska vid måttliga temperaturer är vatten i stort det enda som kommit till användning. Det är lätt att förstå varför inga goda alternativ till vatten står till buds. Viktiga positiva egenskaper är

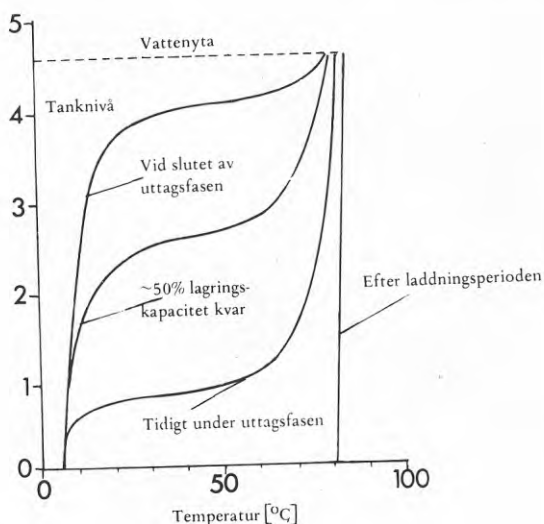
- + billigt
- + miljövänligt
- + lättillgängligt
- + välutvecklad teknologi
- + stor specifik värmekapacitet.

Det finns emellertid även en del icke så idealiska egenskaper hos vatten i detta sammanhang. De viktigaste är

- begränsat temperaturintervall
- högt ångtryck vid förhöjd temperatur
- benägenhet att underlätta korrosion hos metalliska konstruktionsmaterial, i närvaro av syre och/eller lösta salter.

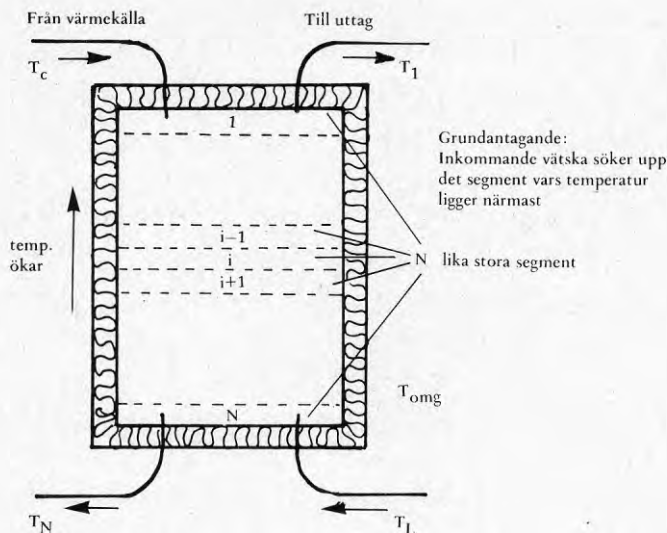
Vid solvärmelagring i vatten väljs vatten också i regel som värmeöverföringsmedium

från solfångaren. System med gemensamt vatten för solfångarcirkulation och magasin ger dock speciella fördelar. Förutom att det inte fordras någon värmeväxlare mellan solfångare och magasin kan temperaturskiktningen i ett vattenlager utnyttjas maximalt. Kollektorkretsen kan då matas med relativt kallt bottenvatten och ge energibidrag även vid låga instrålningar. Temperaturskiktningen har dock sin största betydelse vid värmeuttag – ända tills lagret är så gott som tomt kan det leverera värme vid högtemperaturen i toppen. Det är därvid viktigt att tillopp och avlopp utformas så att störningen av skiktningen minimeras. För beräkning av temperaturfördelningen i ett vattenmagasin med skiktning kan ekvationerna i figur 22 användas. I sydliga länder ser man ofta principen med samma vatten i solfångare och magasin användas i anläggningar för tappvarmvatten som bygger på termosifonprincipen.



Figur 21

Typisk temperaturfördelning i en vertikal lagringstank utformad för temperaturskiktning, jämför figur 22.



$$\frac{M}{N} C_p \frac{dT_i}{dT} = \alpha_i \dot{m}_c C_p (T_c - T_i) - \beta_i \dot{m}_L C_p (T_i - T_L) + \gamma_i \dot{m}_C C_p (T_{i-1} - T_i) - \delta_i \dot{m}_L C_p (T_i - T_{i+1}) - \frac{kA}{N} (T - T_{omg})$$

Ändringen
i värmein-
nehåll i
segment i

Om vattnet från C
har en temperatur
något över den i
segment i men un-
der den i segment
i-1 så flödar det
direkt in i segment
i och värmer det

Om vattnet från L
har en temperatur
något under den i
segment i men över
den i segment i+1
så flödar det direkt
in i segment i och
kyler det

Vatten från C som är
varmare än segment
i hamnar över segmen-
t i och kommer att
trycka motsvarande
mängd vatten från
i-1 till i och värma
det (kallare C-vatten
passerar direkt förbi)

Vatten från L som är
kallare än i segment i
hamnar under segmen-
t i och kommer att trycka
motsvarande mängd
vatten från i+1 till i och
kyla det

Värmeförlust
till omgivningen

Symboler: C = uppvärmningskrets
L = belastningskrets
T_i = resp. temperatur
ṁ = massflöde
C_p = vätskans värmekapacitet

k = värmeövergångstalet till omgivningen
A = effektiva arean för värmeläckage till omgivningen

Figur 22

Vätskelagring med temperaturskiktning i tanken.¹

1 S.A. Klein: Se fotnot sid 46.

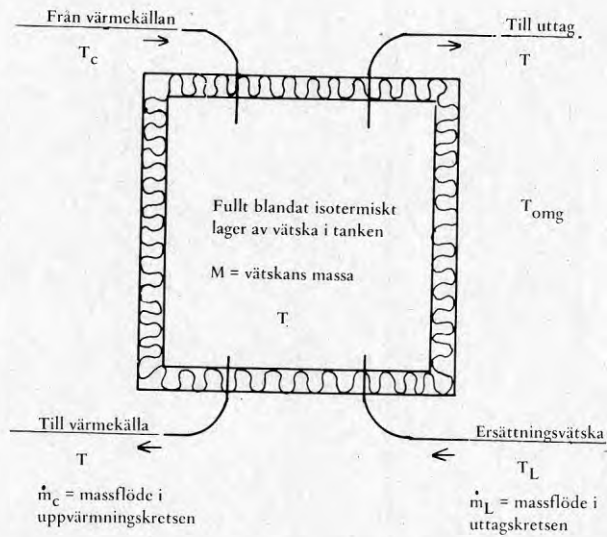
I öppna lagringstankar syresätts vattnet kontinuerligt. För att skydda känsliga metallkollektorer är det därför lämpligt med ett separat slutet kretslopp för kollektorerna med värmeväxling till lagret. Vid lagring i öppen metalltank krävs i regel korrosionsinhibitorer, t.ex. tillsatser av natriumkromat eller natriumbikromat, som ger passiverande skikt på t.ex. järn, zink och aluminium.

I vattenburna system är frysning alltid ett problem. Volymökningen på hela 9% spränger lätt kollektorerna. För att förhindra frysning tillgrips antingen kemiska tillsatser eller automatisk dränering av systemet vid frysrisk. De tillsatser som är vanligast är glycerin, glykol eller alkohol. Glykol är dock påtagligt toxiskt.

Innehåller solfångarkretsens vatten giftiga kemikalier anses det icke tillfredsställande att endast ha en värmeväxlarbarriär till bruksvatten. Anläggningen bör i stället då utformas som i figur 23:2 med två värmeväxlare. Av ekonomiska skäl är det dessutom angeläget att begränsa användningen av antifrysmedel och korrosionsinhibitorer till små volymer, vilket motiverar separat solfångarkrets. Även av andra orsaker kan det vara motiverat att ha separat solfångarkrets. Galvanisk korrosion utgör t.ex. ett besvärligt problem när olika typer av metaller står i direkt eller elektrolytisk kontakt med varandra.

Vattentanken —Det finns många möjligheter att utforma lågringstanken vid vattenmagasinering. I allmänhet minskar priset per volymenhet med tankens storlek. Kostnaderna för det fundament varpå tanken vilar kan å andra sidan kraftigt öka med tankstorleken. De behållare som är aktuella i husuppvärmningssammanhang är så stora att de kan behöva installeras under husets byggnad. Vanligtvis är i dessa fall tanken placerad i källaren. Tre huvudtyper av tankar förekommer: armerad betong, glasfiberarmerad plast och svetsad plåt. De av armerad betong och plast kräver mer omfattande stödordningar än plåttankar. Plasttankarna är mest temperaturkänsliga. I vertikalt utförande uppges de dock tåla 95-gradigt vatten. Den mest beprövade typen är ståltanken, som har den fördelen att den kan svetsas på plats och ges den geometri som platsen kräver.

1. Energi förs till eller tas bort genom att lagringsmediet självt cirkulerar – kräver ingen temperaturgradient för värmetransporten mellan överföringsmediet och lagret.



$$M C_p \frac{dT}{dt} = \dot{m}_c C_p (T_c - T) - \dot{m}_L C_p (T - T_L) - kA(T - T_{omg})$$

Ändring i värmeinnehåll

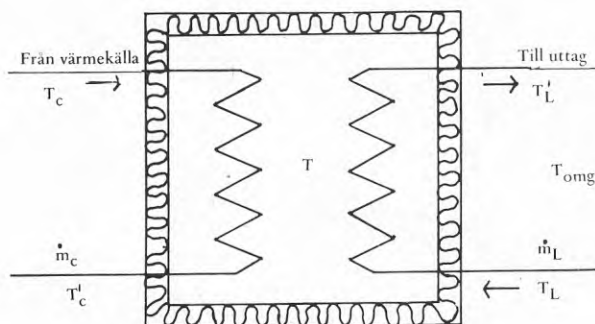
Laddning

Uttag

Förluster

C_p = vätskans värmekapacitet
 T_x = respektive temperaturer
 k = tankens k-värde
 A = tankens yttrearea

2. Energi tillförs genom värmeväxlare och tas ut genom värmeväxlare



$$M C_p \frac{dT}{dt} = \dot{m}_c C_p (T_c - T'_c) - \dot{m}_L C_p (T'_L - T_L) - kA(T - T_{\text{omg}})$$

$$\text{med } \frac{T_c - T'_c}{T_c - T} = 1 - e^{-\frac{k_c A_c}{\dot{m}_c C_p}}$$

$$\text{och } \frac{T_L - T'_L}{T - T'_L} = 1 - e^{-\frac{k_L A_L}{\dot{m}_L C_p}}$$

C står för uppvärmningskrets

L står för belastningskrets

k_L och k_c är värmeväxlarnas resp. värmeöverföringsstal

Figur 23

Vätskelagring där ingen temperaturskiktning hos vätskan förekommer.

Vattenlagring lämpar sig i regel endast för lagring vid relativt måttliga temperaturer på grund av de höga tryck det annars blir fråga om. Termisk lagring i vatten förekommer dock ända upp mot 300°C. För sådana temperaturer blir en ovanjordstank dyr på grund av de höga tryck den måste byggas för. Underjordslagring ger möjlighet att utnyttja mottrycket i marken och därmed reducera kostnaderna. En konstruktion visas i figur 24.

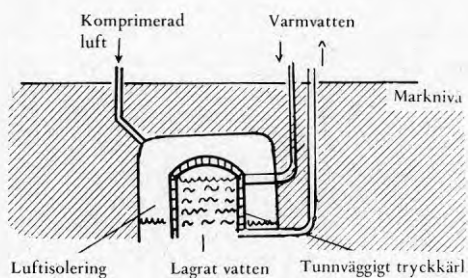
1 Ovanjordstank



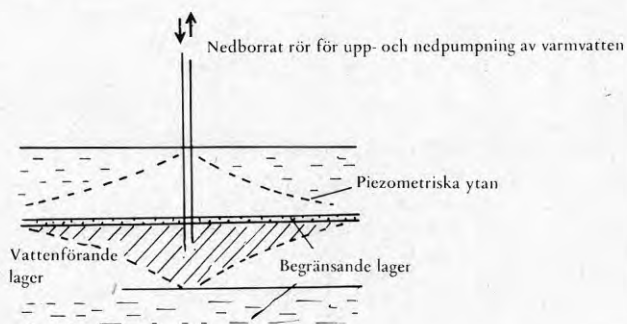
Högtryckstank som kräver
dyra väggmaterial att mot-
stå trycket

2 Underjordslagring med utnyttjande av det litostatiska trycket

a Hålighet under tryck med tunnväggig lagringstank



Lagring i begränsat vattenförande markskikt (Akvifär)



Figur 24

Några former för värmelagring av vatten upp mot 300°C.

Stora magasin för säsongslagring

Normalt blir förlusterna från ett värmemagasin proportionell mot magasinets yta utåt medan den lagrade värmemängden står i direkt relation till volymen. Det är speciellt intressant att ta reda på hur stort lagret måste vara och vilken isolering det måste ha för att säsongslagring av värme skall bli rimlig.

Det skall här påpekas att de flesta system för säsongslagring lämpar sig för kombination med värmepumpar. I oisolerade storskaliga värmelager har man mycket att vinna genom att hålla en låg temperatur. Uppvärmningen av lagrets omgivning fordrar nämligen betydande värmemängder, som kan minskas drastiskt om lagrets temperatur är låg. Man blir heller inte lika beroende av temperaturskiktning.

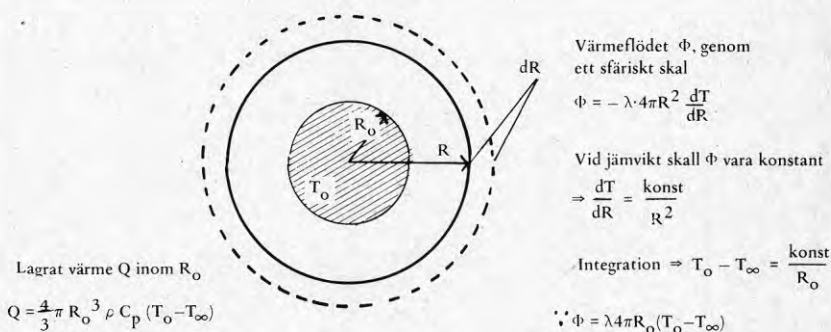
För ett välisolerat småhus kan årsbehovet av värme för uppvärmning av tappvarmvatten skattas till 20000 kWh per år. I ett solvärmesystem med 100%-ig täckningsgrad måste ca hälften av detta säsongslagras, d.v.s. 10000 kWh. Med lagring som sensibelt värme i vatten skulle 350 m^3 krävas om temperaturintervallet som kan utnyttjas är 25°C . Med kompensation för värmeläckage och övriga förluster krävs omkring 50% större lager. För en sfärisk konfiguration som ger minsta ytvolymförhållande blir ytan 300 m^2 . Om den övre gränsen för värmeläckaget per dygn sätts till 0,2% av den lagrade energimängden behöver lagret isoleras med ett k-värde på $0,01 \text{ W/m}^2\text{K}$. Det svarar mot en omkring 3 m tjock isolering av mineralull med $\lambda = 0,03 \text{ W/mK}$.

Såväl tankstorlek som isoleringens tjocklek pekar mot att säsongslagring av sensibelt värme i ett inomhusmagasin knappast låter sig ekonomiskt försvaras. Lagringsformen är alltför volymkrävande. Det bör dock poängteras att metoden är principiellt möjlig och tillämpas i mycket energisnåla hus där lagringsbehovet blir mindre än exemplet här ovan (Korsgaard).¹

Säsongslagring av sensibelt värme kan dock med fördel baseras på mycket enklare och billigare magasin än ovanstående exempel. Ett sätt är att använda marken direkt. Ett annat att använda sjöar eller speciellt konstruerade bassänger.

1 »Nollenergihuset» vid Danmarks Tekniska Högskola, Lyngby, Danmark.

Marklagring – Vid lagring av värme i mark tänker man sig inte använda någon speciell isolering. Den uppvärmda markkroppen görs så stor att värmeförlusten utåt i förhållande till den lagrade värmemängden blir tillräckligt liten utan att någon speciell isolering appliceras. Figur 25 visar en överslagsberäkning för ett sådant lager. Där antas ett sfäriskt markvärmelager med homogen temperatur T_0 och radien R_0 . När lagret är i jämvikt med sin omgivning blir värmeförlusten, $\phi = \lambda 4\pi R_0(T_0 - T_\infty)$.



För säsongslagring krävs $\frac{\phi}{Q} < 0,2\% \text{ dag}^{-1}$

$$\therefore \frac{\phi}{Q} = \frac{3\lambda}{R_0^2 \rho C_p} < 0,2\% \text{ dag}^{-1} = 2 \cdot 10^{-8} \text{ s}^{-1}$$

Ex.

För sten (granit) $\lambda = 3 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$
 $\rho C_p = 2,1 \cdot 10^6 \text{ J K}^{-1} \text{ m}^{-3}$

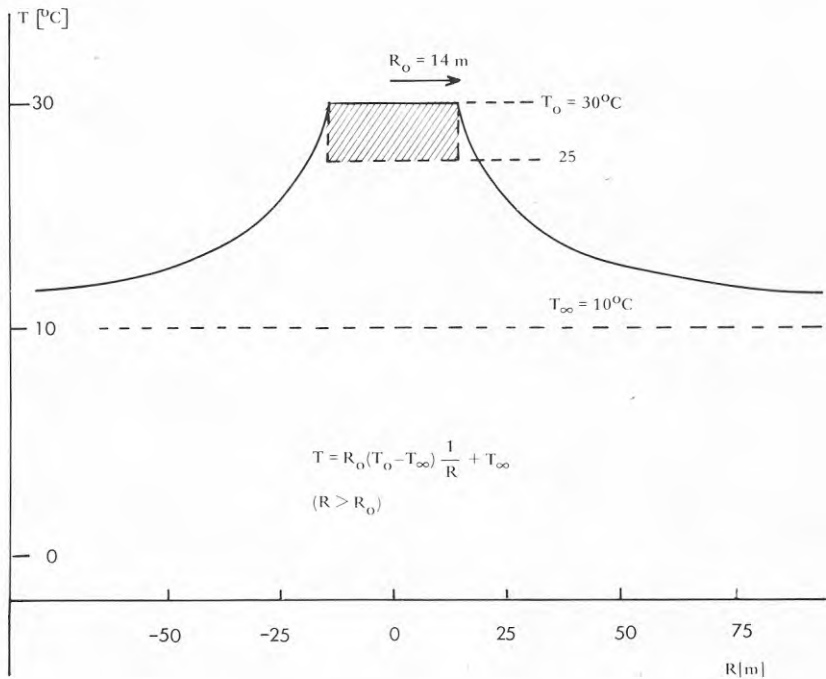
$$\Rightarrow R_0 > 14 \text{ m}$$

För villa $Q \sim 10000 \text{ kWh}$ $R_0 = 14 \text{ m} \Rightarrow T_0 - T_\infty = 1,5 \text{ K}$

Figur 25 a

Säsongslagring i mark.

Symbolen ϕ är värmeflödet som vid jämvikt är lika stort genom skalet av varje sfär (centrum i lagret). λ är värmeledningstalet och T_∞ temperaturen på den uppvärmda marken. Förhållandet mellan läckage och lagrat värme Q varierar omvänt med kvadraten på lagrets radie. Med parametrarna för granit och ett antaget värmeläckage av 0.2% per dygn visar en överslagsberäkning att det sfäriska lagret måste vara minst 14 m i diameter.



Figur 25 b

Temperaturprofil för magasinet i figur 25 a vid jämvikt och 30°C lagringstemperatur.

Uppmärksamma att förhållandet mellan förlust och lagrat värme inte beror av värmemagasinet temperatur. Med hög temperatur på lagret är det alltså möjligt att nå hög lagringstäthet utan att förlusterna relativt sett ökar. Den del av den lagrade energin som läcker ut bestäms enbart av storleken på lagret och markens beskaffenhet uttryckt i värmekonduktiviteten λ , densiteten ρ och värmekapacitiviteten C_p . Värderna på dessa parametrar för några vanliga markmaterial ges i tabell 5. Dessa är laboratorievärden. I marken kan sprickbildningar och andra heterogeniteter göra att de effektiva värdena blir väsentligen annorlunda.

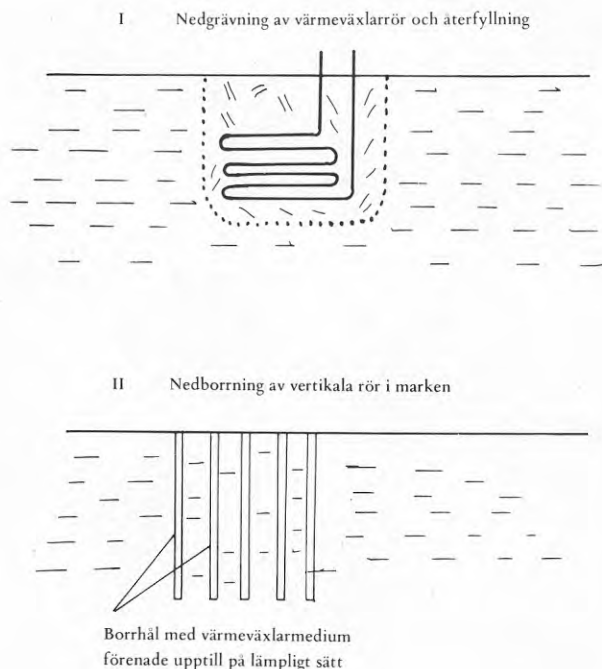
Vid jämvikt faller temperaturen omvänt med avståndet från värmemagasinet, figur 25. I tvärsnittet som avbildas i figuren visar den streckade ytan lagrets storlek för ett fall där det sensibla värmet mellan 25 och 30°C utnyttjas. En många gånger större volym måste dock »fyllas» med värme innan jämvikt kommer till stånd, egentligen hela den volym som ges av ytan under den heldragna kurvan till resp. temperatur. Observera att det är volymerna som skall jämföras medan figuren visar tvärsnittet. Det dröjer decennier innan man får en temperaturprofil som någorlunda liknar den i figur 25.

Ett sfäriskt granitlager med radien 14 m lagrar 7000 kWh för varje grads temperaturhöjning. Ur energisynpunkt skulle man alltså behöva en temperaturförhöjning på endast något fåtal grader för att klara årsbehovet av värme för en villa. För uppvärmning behöver vi dock temperaturer på minst 25°C. Detta blir då ett extremt lågtemperatursystem. I regel krävs betydligt högre temperaturer. Vid en marktemperatur på 10°C för den uppvärmda marken och lagring mellan 25–30°C (sfäriskt magasin med $R_0 = 14$ m, $\Delta T = 5^\circ\text{C}$, $Q = 35000$ kWh) blir temperaturprofilen vid jämvikt som i figur 25.

Vid beräkningarna har vi helt bortsett från vattenföringen, som givetvis måste värderas vid varje lokalisering av ett markvärmelager. Det uppges att ett markvärmelager i viss utsträckning kan skyddas från ogynnsamma vattenrörelser genom att substanser injiceras i marken som blockerar vattenflödet. Vattenvandringen p.g.a. temperaturgradienter i marken har uppmärksammats som ett allvarligt problem.

Överföringen av värme till mark kan utformas på många sätt. I lättgrävd mark kan det vara aktuellt att öppna och lägga ned värmeväxlarrör och fylla igen, figur 25. I andra fall har man tänkt sig att i berggrund spränga tunnlar och låta sprängmaterialet ligga kvar. En tredje metod är att göra borrhål i marken och sköta värmeväxling till marken genom dessa med ett lämpligt överföringsmedium.

Ett svenskt solenergiprojekt »Sunroc» som stammar från uppfinnaren Ove Platell och drivs av Euroc och KemaNord bygger på ett marklager liknande det som illustreras i figur 25. Det föreslagna lagret utgör en del av ett extremt lågtemperatursystem med vatten som transportmedium mellan solfångare, värmelager och radiatorer. De stora



Figur 26

Sätt att ordna värmeväxlingen till marken vid lagring i mark.

Tabell 5

Ungefärliga termiska data för några marktyper.¹

	Fukthalt	Värmeled- ningsförmåga	Värmekapa- citet	Densitet
	[vol%]	[W/m, °C]	[MJ/m ³ , °C]	[kg/m ³]
Torv, förmultnad	46	0,3	2,1	370
Löst packad torr sand	-	0,2–0,3	1,3	1500
Natursingel, torr	-	0,3	1,2	1550
Sandig grus, torr	-	0,7	1,6	1800
Lera, styv	65	1,0	3,6	1640
Lera, lätt	60	1,2	3,5	1800
Packad sand och grus	15	1,7	2,8	2200
Morän, sandig eller lerig	27	2,3	2,7	2200
Hård sandsten	-	2,3	1,9	2300
Granit	-	2,6–3,5	2,1	2700

värmeöverförande ytor, som krävs för överföringen till bostadsutrymmena när man genom att utforma hela byggelement, tak, väggar etc. som radiatorer. Överföringen i marken sker med vertikala borrhål på lämpliga avstånd, jämför figur 26. En förstudie visar att det skulle räcka med ett 20-tal hål för ett lager anpassat till uppvärmning av ett småhus. Som framhållits på sid 17 ger lågtemperatursystem stora fördelar beträffande solinfångningen. Genom den låga temperaturen blir förlusterna små, även för relativt enkla och följaktligen potentiellt billiga plana solfångare.

Akvifär – Ett alternativ till det direkta marklagret är att injicera uppvärmt vatten direkt i marken om de geologiska förutsättningarna är gynnsamma för detta. Det är en lagringsmetod som man hyser stora förhoppningar till i USA. Metoden går under benämningen »Aquifer-storage» och innebär att varmvatten under sommartid pumpas ned i ett vattenmättat markskikt för lagring halvårsvis, figur 24. Vattnet lagras under tryck och kan ges en temperatur överstigande 100°C.

Efter en period av mer eller mindre avancerade simuleringar med datamaskin har man under senaste året påbörjat försök i stor skal med »diagnostiska borrhningar» för

1 H. Granholm: »Om Frostens Nedträngande i Marken med Särskild Hänsyn till Möjligheten att Förhindra Tjälskador», Chalmers Tekniska Högskolas Handlingar 332, 1971.

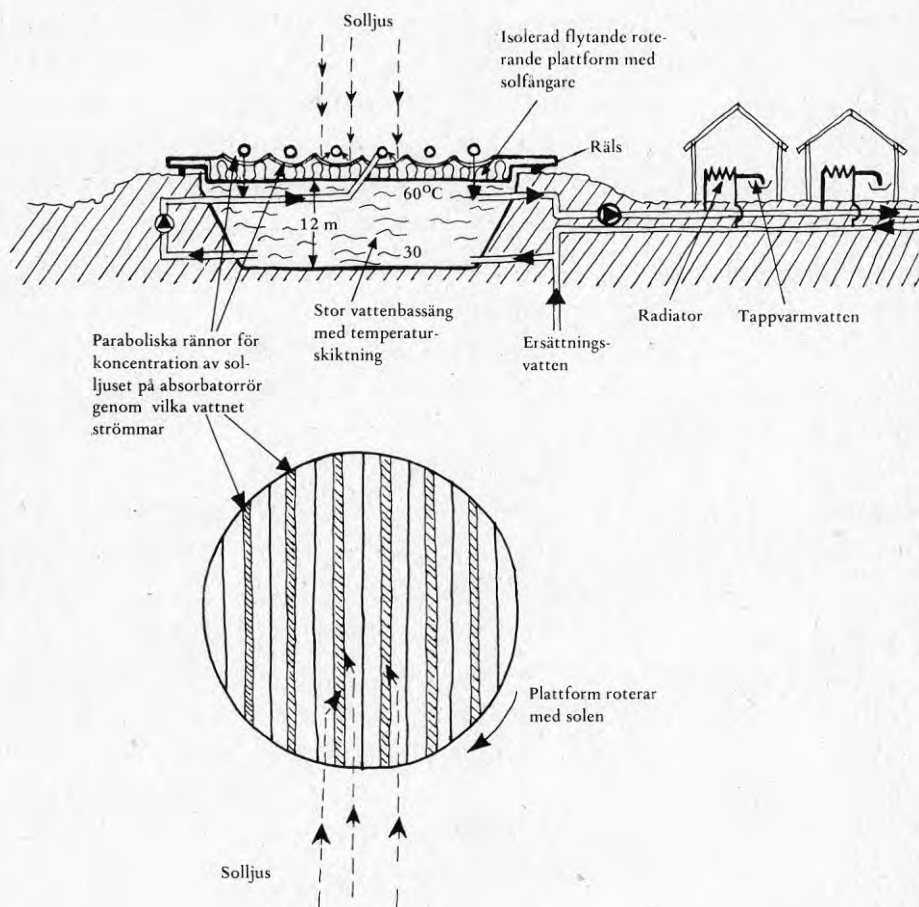
att kartlägga hur vattnet breder ut sig i marken. Såvitt man kan bedöma blir värmeförlusterna små. Efter de första åren tror man sig kunna få 90% av det inpumpade värmets tillbaka.

De naturliga vattenrörelserna i de vattenförande lager man tänker utnyttja är små, några meter per år. I de områden där rörelserna är större anser man det möjligt att lagra med två borrhål, ett för injektion av vatten och ett för utpumpning.

Lagringsmetoden fordrar stor skala och måste kombineras med fjärrvärme eller motsvarande. Den tycks då också kunna bli ekonomiskt bärkraftig.

Vattenbassäng – Stora vattenmagasin för säsongslagring av värme i avskilda delar av sjöar eller i dammar har också förespråkare. Skalan måste här återigen bli så stor att lagringen måste kombineras med fjärrvärme och omfatta minst ett hundratal småhus eller motsvarande. Det är viktigt att söka utnyttja temperaturskiktning i vattnet och förhindra konvektion eller omblandning på annat sätt. Flera projekt av detta slag diskuteras och beaktas i Sverige och utomlands. De mest kända i Sverige är kanske de som förordas av Studsvik och Östgötabyggen samt Ingelstadsprojektet. I kombination med solvärme kan man tänka sig att sätta solfångarna på hustaken eller använda centrala solfångare i direkt anslutning till värmelagret.

Det kan vara av intresse att något mera i detalj granska ett sådant projekt. Vi har valt det som föreslagits från Peter Margen med medarbetare från Studsvik, figur 27. Projektet illustrerar vikten av att övriga komponenter anpassas till de speciella lagringsformerna och att betydande vinster står att erhålla vid god förenlighet mellan dessa. En enkel damm erhålls genom grävning varvid man minskar grävningsarbetet genom att utnyttja det uppgrävda materialet till vallar. Väggar och botten utformas så att de blir isolerade och täcks med värmefålig gummi eller plastduk som är ogenomtränglig för vatten. På dammen flyter en plattform bestående av polyuretanskumblock täta- de så att vatten ej kan tränga igenom. Ovanpå plattformen vilar solfångarna i form av paraboliska rännor som fokuserar solljuset mot absorberorrör genom vilka vatten strömmar. Hastigheten på strömningen regleras så att 65-gradigt vatten alltid erhål-



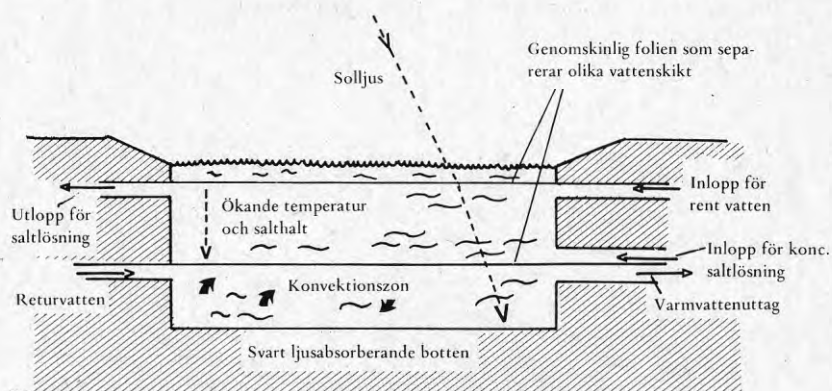
Figur 27

System för produktion och säsongslagring av värme från solljus att täcka behovet av uppvärmning och tappvarmvatten i en gruppbebyggelse på omkring 100 småhus. Med korrosionsfria plaströr som tål syrehaltigt vatten blir det möjligt att använda ett gemensamt rörsystem för de två behoven. (AB Atomenergi, Studsvik, P. Margen och medarbetare.)

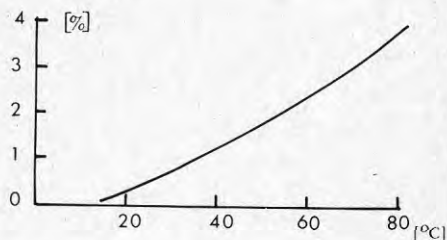
les och tillföres magasinets topp. (Eftersom det är fråga om säsongslagring tillförs värme huvudsakligen sommartid då instrålningen till övervägande del är direkt. Hela plattformen roterar så att solfångarens längdriktning orienteras mot solen.) Vatten till solfångarna tas från det kallare bottenvattnet. Lagring av värme innebär tillväxt av det varma toppskiktet och motsvarande minskning av det kalla bottenskiktet. Mellan skikten finns en övergångszon som blir flera meter djup och således ger en volym som inte direkt kan utnyttjas för värmelagringen. Hela magasinet måste därför vara djupt. Magasinet avses att kombineras med fjärrvärme distribuerad i plaströr som tål syresatt vatten (glasfiberarmerad plast i de grövre rören, tvärbunden polyeten i de mindre dimensionerna). I varianten som visas i figur 27 tänker man sig till och med gemensam distribution av tappvarmvatten och vatten för uppvärmning, vilket skulle spara ledningsmaterial.

Soldamm – Ett mera direkt sätt att koppla ihop solinfångning med ett stort vattenvärmelager utgör soldammen, där själva magasinet också är solfångare. Solljuset transmitteras genom vatten och absorberas i de djupare skikten eller av ett kraftigt ljusabsorberande bottenmaterial, figur 28 och värmer upp bottenvattnet. I soldammen förhindras den konvektion som normalt uppstår på grund av täthetskillnaden mellan kallt och varmt vatten. En saltgradient neutraliserar denna och ger stabil täthetskiktning åt andra hållet. Av figur 28 framgår att de salthalter som krävs är relativt måttliga. Skiktningen är givetvis inte långtidsstabil även om konvektionsströmmar helt är eliminerade, dels sker en diffusion av salt, dels sker värmetransport genom ledning, men de utgör mycket långsamma processer. Genom att kontinuerligt tillföra små mängder koncentrerad saltlösning vid botten och rent vatten vid ytan (och ta ut utspädd saltlösning på lämpligt ställe) upprätthålls saltgradienten.

Soldammen har framför allt undersökts i Israel i anslutning till anläggningar för avsaltning av vatten från Döda Havet. Man har visat att soldammar kan göras mycket stabila och i det närmaste okänsliga för vindverkan och andra klimatstörningar. Bottenvattnet kan man hålla vid så hög temperatur som 100°C. Kraftproduktion med värmemaskin baserad på temperaturskiktning mellan yt- och bottenvattnet undersöks.



Koncentration NaCl som ger densiteten
1,0000 g/cm³ på lösningen



Figur 28

En soldamm.

Solvärmedammar kan uppkomma utan människans hjälp när speciella geologiska förutsättningar föreligger. En vik till Döda Havet har av naturen avskiljts med en tröskel på ett sådant sätt att en soldamm uppstått. Även i arktiska områden under isen förekommer temperaturskiktningar av typ solvärmedamm.

Soldammen fungerar alltså även i kallare klimat och på senare år har man börjat undersöka den även i klimat med ordentligt vinterväder. I staten Massachusetts, USA, arbetar man t.ex. med starka saltlösningar av kalciumklorid som ger dammen en självgenererande verkan vad gäller att upprätthålla saltgradienten. När ytan kyls faller salt ut och sjunker mot botten där det åter löser sig och påbörjar sin diffusion mot ytan.

Det är också möjligt att stabilisera den omvända temperaturskiktningen i soldammen genom att höja viskositeten. Intressanta försök har gjorts med tillsatser av tixotropa gelbildare till vattnet. Det kan då pumpas men stelnar när den mekaniska påverkan upphör.

KAPITEL IV LATENT VÄRME—FASOMVANDLING

Flera former av fasomvandling nyttjas för värmelagring

Som nämnts i kapitel I finns möjlighet att utnyttja det latent värmets vid fasövergångar för energilagring. Vanligtvis används då fast fas – vätskeomvandlingar, inte bara rena smältningsprocesser utan också eutektiska och peritektiska omvandlingar samt upplösningsprocesser. Även omvandlingar i fast fas, t.ex. ordning–oordningsomvandlingar är i vissa fall förknippade med betydande latent värme och kan alltså utnyttjas för energilagring.

Övergångar mellan fast eller flytande fas till gasfas är i allmänhet associerade med betydligt större värmeomsättningar än ovanstående omvandlingar. Det är dock endast i undantagsfall man kan tänka sig att lagra termisk energi genom förångningsprocesser. Svårigheterna sammanhänger med gasfasens stora volym. Fasomvandling fast–gas eller vätska–gas kan dock utnyttjas i anslutning till lagring med termokemiska reaktioner, framför allt den kemiska värmepumpen, kapitel V.

Termodynamiskt sett gäller att i fasomvandlingar av första ordningen, t.ex. smältning sker omsättningen av det latent värmets vid konstant temperatur om trycket är konstant. Vid fasomvandlingar av andra ordningen (t.ex. ordning–oordningsomvandlingar) och vid upplösningsprocesser omsätts värmets inom ett temperaturintervall. I praktiken kan dock värmets ej omsättas exakt vid de termodynamiska jämviktstemperaturerna på grund av sådana faktorer som reaktionskinetik, värmeöverföring samt föroreningar och andra avvikelser i sammansättningen från den ideala.

Ordning—ordningsomvandling i fasta material

Omvandlingar i fast fas medför i regel ringa förändringar i de kemiska egenskaperna och orsakar endast små volymsförändringar. Ett fast material är lätt att inkorporera i konstruktionsmaterial och kan därför ge betydande fördelar. Vid bostadsuppvärmning skulle fasta material med stor värmekapacitet inom ett lämpligt temperaturintervall kunna ge byggelement med möjlighet till många intressanta systemlösningar.

Ordning—ordningsomvandlingar är förenade med en stark stegring i entropin, d.v.s. processen går mot ett tillstånd kännetecknat av en högre grad av oordning mera liknande smältans. I somliga material är det en förändring i molekylernas rörlighet, i andra i deras lägen eller orientering.

Omvandlingar i fast fas är emellertid förhållandevis ovanliga och äger företrädesvis rum vid höga temperaturer. I tabell 6 ges några exempel. Om man avsätter värmekapacititeten mot temperaturen för sådana material erhålles s.k. lambdakurvor, be-

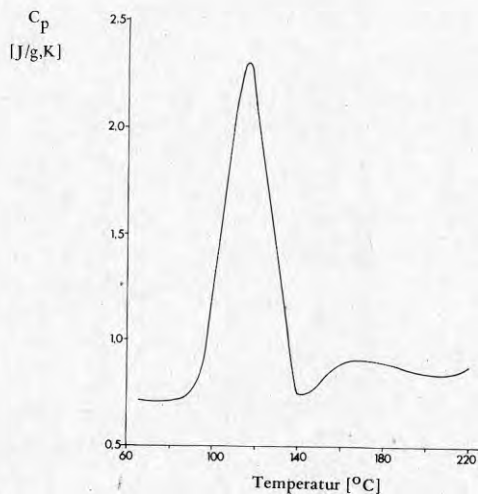
Tabell 6

Exempel på fasomvandlingar i fast fas i temperaturområdet 40–140°C

Ämne	Fasomvandlings- temperatur (°C)	Omvandlingsvärme	
		[J/g]	[J/ml]
Tvärbunden			
polyeten	120–140	192	192
NH ₄ NO ₃	125	53	90
NH ₄ SCN	88	43	56
Cu ₂ S	103	35	197
FeS	138	27	131
NaHS	85	52	90
KNO ₃	128	51	106

nämnda efter utseendet, figur 29. För värmelagring gäller det således att finna material som har ett stort värde på entropiändringen $\Delta S = \int C_p \ln T$ inom det önskade temperaturområdet.

Tvärbunden polyeten – Ett material som uppvisar en fast-fasomvandling och funnit tillämpning som värmelagringsmedium är tvärbunden polyeten. Kontrollerad tvärbindning av högdensitetspolyeten i pelletiserad form ger ett material med ett omvandlingsvärme på 192 J/g mellan 120 och 140°C. Detta är hela 98% av smältvärmets för icke tvärbunden polyeten. Materialet visar relativt god formstabilitet. Det har rapporterats att ingen eller endast obetydlig adhesion är märkbar när materialet cyklat 700 gånger i etylenglykol. Två metoder för tvärbindning kan tillämpas. Den ena bygger på termisk aktivering av en peroxid och leder till en C–C bindning. Vid den andra binds trietoxysilan till polyetenkedjan och en tvärbindning Si–O–Si åstadkommes därefter genom hydrolys i vattenhaltig miljö. Sådana material har framställts vid Monsanto.¹

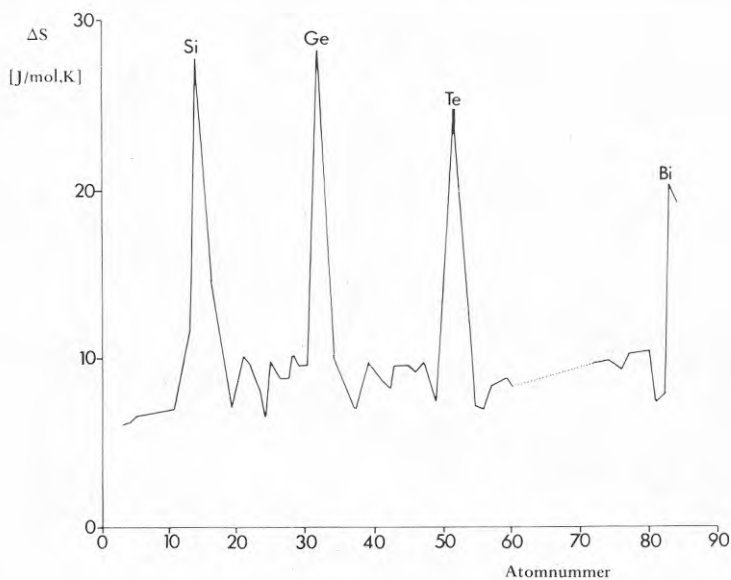


Figur 29

Specifika värmekapaciteten hos ett material, Fe_xS (x nära ett), som undergår fasomvandling i fast fas.²

- 1 I.O. Salyar, G.L. Ball, R.A. Botham och G.H. Jenkins: »Form-Stable Crystalline Polymer Pellets for Thermal Energy Storage», Proceedings of Second Annual Thermal Energy Storage Contractors Information Exchange Meeting, Sept. 29–30, 1977, Gatlinburg, Tennessee, sid. 105.
- 2 J.P. Coughlin: »High-Temperature Heat Contents of Manganous Sulfide, Ferrous Sulfide and Pyrite», J. Am. Chem. Soc. 72. 1950, sid. 5445.

För att bibehålla formstabilitet hos polyetenet har det visat sig nödvändigt att hålla kulorna »svävande» i ett medium med liknande densitet. För värmelagring har man föreslagit en enhet på 4 m^3 med etylenglykol som värmeöverföringsmedium. En sådan enhet skulle lagra $\sim 1 \text{ GJ}$ i intervallet $120\text{--}140^\circ\text{C}$.



Figur 30

Entropiförändringen vid grundämnenas smältning.

Teoretisk gräns för värmeomsättning vid smältning

För en smältprocess gäller att smältvärmets $\Delta H_f = T_f \Delta S_f$, där T_f = smälttemperaturen (K) och ΔS_f = entropiförändringen. Flertalet ämnen har vid smältning ett ΔS_f -värde som varierar mellan 7 och 25 J/mol, K . För vissa klasser av grundämnen såsom tätpackade metaller kan dock ΔS_f -värdena upp till 30 J/mol, K förekomma, figur 30. Vid smältning av en kemisk förening kan en grov uppskattning av ΔS_f fås genom att addera de ingående grundämnenas ΔS_f . Ämnen med låg molekylvikt bör alltså på

viktsbas ge höga entropiförändringar vid smältning. På volymsbas blir ämnen med låg molvolym intressanta.

Med smältvärmets $= T_f \Delta S_f$ är det givetvis lättare att finna material med högt smältvärme bland sådana som har höga smältpunkter. För tillämpningar vid lägre temperaturer krävs i stället stor entropiändring. Vatten har speciellt tilltalande karakteristika med ett ΔS_f på 22 J/mol,K, låg molvikt och liten molvolym (18 cm³/mol). För flertalet värmelagringstillämpningar är dock smältpunkten 0°C för låg.

Salthydrater är en grupp substanser med en karakteristik liknande den hos vatten. Omvandlingstemperaturerna ligger i allmänhet inom området 0–150°C. Salthydrater är fasta föreningar där vatten är koordinerat med beståndsdelarna i ett salt (kristallvatten). Det är sålunda möjligt att uppfatta salthydraternas smältning som energetiskt likvärdig med övergången is–vatten men där smältpunkten modifieras genom närvaron av salt. För lågtemperaturvärmelagring kan också många organiska ämnen användas. Återigen är det fråga om ämnen som är uppbyggda av lätta element.

För smältvärmelagring vid högre temperaturer är det i första hand eutektiska blandningar av oorganiska salter som är aktuella. System som innehåller de lätta atomerna litium och fluor ger speciellt höga smältvärmen per viktsenhet. Blandningar av fluorer utgör därvid en speciellt viktig substansgrupp som kan ges önskad smältpunkt inom hela intervallet 500–1000°C.

Egenskaper att beakta vid val av lämpligt smältvärmesystem

En utgångspunkt vid val av system för smältvärmelagring är en genomgång av litteraturodata. Det är då enklast att koncentrera sökningen till uppgift om smältpunkt, smältvärme och kostnad för kemikalierna. Resultatet blir långa listor på föreningar och blandningar av föreningar som förtjänar uppmärksamhet. Det bör dock påpekas att vägen kan vara mycket lång till ett fungerande system. Smältpunkt, smältvärme

BERÄKNING AV MOLÄRA SMÄLTVÄRMET FÖR EN EUTEKTISK BLANDNING, ΔH_{eu}

I Viktade aritmetiska medelvärdet

$$\Delta H_{eu} = \sum_i X_i \Delta H_i$$

Molbråk för
komponent i

Smältvärmets för
ren komponent i

Metoden kan vara mycket opålitlig och ge smältvärmen som med upp till 50% överstiger det sanna värdet. Trots detta (p.g.a. den enkla beräkningen) ser man metoden ofta använd i litteraturen.

II Kirchhoffs metod

$$\Delta H_{eu} = \sum_i X_i \Delta H_i + \sum_i X_i \int_{T_{eu}}^{T_i} [C_{p,i}(s) - C_{p,i}(l)] dT$$

Eutektikums
smältpunkt

Smältpunkt för
ren komponent i

$[C_{p,i}(s) - C_{p,i}(l)] dT$

Skillnader i molär värmekapacitet mellan fast och flytande fas av komponent i

Eftersom bildningsentalpierna är lättare tillgängliga i tabellverk

$$\Delta H_{eu} = \sum_i X_i \Delta H_i + \sum_i X_i [H_{i,T_i}^0(s) - H_{i,T_{eu}}^0(s)] - \sum_i X_i [H_{i,T_i}^0(l) - H_{i,T_{eu}}^0(l)]$$

Molära bildningsentalpin för komponent i vid temperatur T_i och T_{eu} som fast fas (s) eller vätska (l) resp.

Metoden korrigeras för smältvärmets temperaturberoende hos de rena komponenterna men antar ideal lösning och avsaknad av blandningsentalpi. Ofta avviker resultatet med mindre än 10% från det sanna smältvärmets. ¹

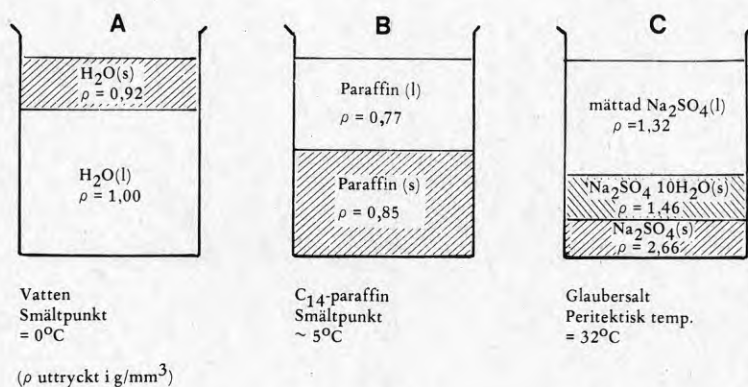
och kostnad kan vara tilltalande men andra egenskaper som kan vara helt avgörande för funktionen måste beaktas. Reversibilitet, underkyllning, värmeöverföring och långtidsstabilitet är viktiga egenskaper som inte alltid är så lätta att få fram vid en literaturgenomgång. Utförliga listor har t.ex. presenterats av Telkes (1964)², Lorsch (1974)³, Dow Chemicals (1976)⁴ och Carlsson *et al.* (1978)⁵.

- 1 T.T. Bramlette, R.M. Green, J.J. Bartel, D.K. Ottesen, C.T. Schafer och T.D. Brumleve: »Survey of High Temperature Thermal Energy Storage», Rep. SAND 75-8063, Sandia Laboratories, Livermore, California, March 1976.
- 2 M. Telkes: »Solar-Heat Storage», ASME-paper 64-WA/SOL-9 (1964), sid. 1.
- 3 H. Lorsch: »Thermal Energy Storage», Final report NSF,RA-N-74-021C, Appendix B-9.
- 4 G.A. Lane, D.N. Glew, E.C. Clarke, H.E. Rossow, S.W. Quigley, S.S. Drake och J.S. Best: »Heat-of-Fusion Systems for Solar Energy Storage», Proceedings of the Workshop on Solar Energy Storage Subsystems for Heating and Cooling of Buildings, Charlottesville, Virginia, April 16-18, 1975, sid 43.
- 5 B. Carlsson, H. Stymne och G. Wettermark: »Storage of Low-Temperature Heat in Salt-Hydrate Melts - Calcium Chloride Hexahydrate», Institutionerna för Fysikalisk Kemi och Byggnadsteknik, KTH, Stockholm 1978.

Reversibilitet och inkongruent smältning

Irreversibiliteten sammanhänger ofta med fasseparationer. I flerkomponentsystem står flera faser i jämvikt med varandra och därmed finns risk för spontana och irreversibla fasseparationer. Fasseparation är en följd av skillnader i täthet mellan de olika faserna. Reversibiliteten sammanhänger därför ofta med huruvida materialet smälter kongruent eller inkongruent och hur de bildade faserna spontant separerar från varandra. Kongruent smältning innebär att endast en fast fas förekommer samt att sammansättningen hos den fasta fasen och vätskan är identiska vid fasomvandlingen. Den temperatur där de två faserna samtidigt kan existera vid jämvikt benämner man smältpunkt. Vid inkongruent smältning har man fler än två faser i jämvikt med varandra, vilket innebär att den fasta fasen smälter till en vätska av annan sammansättning, samtidigt som ny fast fas bildas med en tredje sammansättning. Temperaturen för den inkongruenta smältningen kallas den peritektiska temperaturen.

Vid eutektiska fasomvandlingar (smältpunktminima) har man två fasta faser med olika sammansättning som vid den eutektiska temperaturen övergår till en gemensam vätskefas. P.g.a. täthetsskillnader hos de två olika fasta ämnena finns risk för irreversibilitet även i detta fall. Figur 31 ger några exempel på fasseparationer i ett gravitationsfält. Separationen sker vanligen enligt B med en tyngre fast fas. Fallet A förekommer mera sällan men vatten-is utgör ett välkänt exempel på detta. Vid kon-



Figur 31

Fasseparation (faserna skiktas efter respektive densiteter).

gruent smältning föreligger efter smältprocessen endast en vätskefas medan vid inkongruent smältning slutresultatet är en vätskefas och en fast fas skiktade efter respektive densiteter. Vid en efterföljande stelningsprocess blir denna skillnad mellan ett kongruent och ett inkongruent smältande material av speciell betydelse. I det kongruenta fallet föreligger en homogent sammansatt lösning som stelnar. I det inkongruenta systemet skall däremot specier från en vätskefas och en fast fas kombineras under bildning av en fast fas vars sammansättning motsvarar totalsammansättningen i systemet. Denna fas utbildas dessutom i gränzonen mellan de båda andra faserna. Processen blir därigenom så långsam att fullständig omsättning ej äger rum. Endast en del av det latent värmets kan utnyttjas, varför värmelagringsförmågan minskar. Problemen kommer mer i detalj att belysas i anslutning till diskussionen av ett speciellt salhydrat, nämligen natriumsulfatdecahydrat (Glaubersalt).

s = fast fas (latin: solidus)
l = vätskefas (latin: liquidus)

KONGRUENT SMÄLTNING

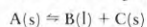
Det fasta materialet förändras till vätska med samma kemiska sammansättning



Smältpunkten: Den temperatur där vid jämvikt $A(s)$ och $A(l)$ kan existera samtidigt.

INKONGRUENT SMÄLTNING

Det fasta materialet omvandlas delvis till vätska som har en annan kemisk sammansättning, delvis till nytt fast material



Peritektiska temperaturen: Den temperatur där $A(s)$, $B(l)$ och $C(s)$ kan existera samtidigt.

PSEUDOKONGRUENT SMÄLTNING

Det fasta materialet smälter kongruent men jämvikten $A(s) \rightleftharpoons A(l)$ är metastabil beroende på förekomst av en stabilare jämvikt $A(s) \rightleftharpoons B(l) + C(s)$.

Det finns system som termodynamiskt (enligt fasdiagrammet) ger inkongruent smältning men där en liten temperaturhöjning över den peritektiska temperaturen endast

ger den flytande fasen, d.v.s. smältan. Dessa benämns här pseudokongruent smältande. När sådana system kyls kristalliserar smältan ofta direkt till den fasta fas vars sammansättning motsvarar systemets totalsammansättning.

För kongruent smältande system är omvandlingsvärmets = smältvärmets medan för inkongruenta system omvandlingsvärmets avser det värme som omsätts i den peritektiska reaktionen. Vid pseudokongruent smältning anges vanligtvis ett smältvärme för reaktionen fast fas till en smälta av samma sammansättning.

Exempel på de tre typerna av smältning: Kongruent, inkongruent och pseudokongruent ges bland salhydraterna, sid 90 och följande.

Underkylning

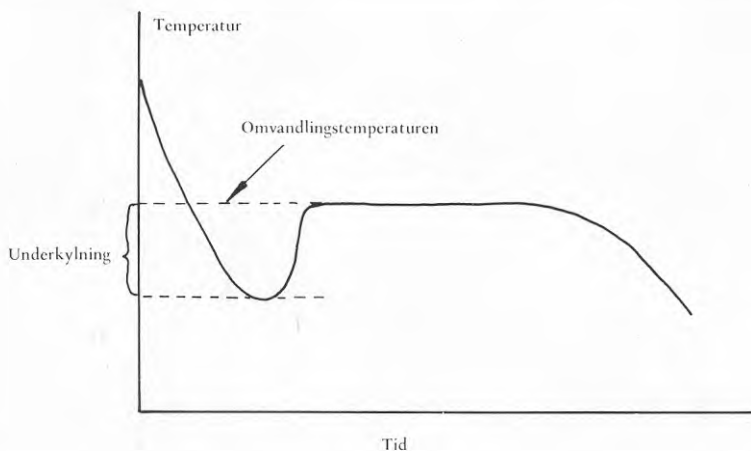
Underkylning innebär att smältan vid avkylning inte stelnar vid smältpunkten, figur 32. Underkylning observeras framför allt i system som preparerats av kemikalier med hög renhet, den uppgår där ofta till 10–20°C, ibland mera. En av de stora fördelarna med smältvärmelagring är att den är isotermisk och underkylningen medför därför oönskade egenskaper hos systemet. Underkylning innebär en kvalitetsförlust då värmets kommer att avges vid en lägre temperatur än smältpunkten. Är smältvärmets högt i förhållande till smältans sensibla värme antar dock lagret snabbt smältpunktens temperatur när väl nukleering inletts och endast en ringa del av smältvärmets tas i anspråk för uppvärmningen av den underkylda smältan.

Underkylning gör ett system svårkontrollerat och kan även förhindra värmeuttag vid önskad tidpunkt. I princip skulle underkylning av ett smältvärmelager till omgivningens temperatur medge att lagret kunde hållas utan värmeförluster. Vid husuppvärmning är lagring några tiotal grader över omgivningens aktuell. Här skulle kontrollerad underkylning kunna ge betydande fördelar.

Underkylning synes vara ett speciellt vanligt problem vid lågtemperaturvärmelagring,

0–150°C och har visat sig vara speciellt påtaglig i samband med mikroinkapsling av salthydrater. Efter mycket omfattande undersökningar med genomgång av tusentals föreningar fann man vid Dow Chemical Co endast omkring 30 substanser som spontant ej hade någon nämnvärd underkylning (Lane *et al.*, 1975)¹. Bland dessa kan nämnas polyglykoler, vaxer och långkedjiga organiska syror. Tendensen till underkylning är framför allt kinetiskt betingad och ökar med smältans viskositet. Det blir svårare för de olika specierna att diffundera och komma samman och bilda ett embryo av den fasta fasen. Är smältan tillräckligt trögflytande fås ett glas när temperaturen sänks ytterligare.

Komplicerade strukturer har lättare att ge underkylning. Detta hänger samman med att de olika specierna i smältan inte alltid diffunderar samman till rätt kristallstruktur. I stället bildas s.k. defektstrukturer med högre fri energi och alltså lägre smältpunkt. Vid eutektiska omvandlingar uppträder ofta detta fenomen. Här är det två olika kristallstrukturer som skall byggas upp samtidigt i direkt anslutning till varandra.



Figur 32

Avsnamlingskurva.

1 G.A. Lane: Se fotnot sid. 72.

För att stelning skall äga rum fordras en groddbildare. Denna omfattar i första hand endast ett fåtal molekyler. Betingas groddbildningen av de molekylära fluktuationerna kring jämviktstillståndet i smältan kallas denna spontan nukleering. Hastigheten för bildningen av groddar är proportionell mot $\exp(-\Delta S/k)$ där ΔS är entropins avvikelse från jämviktsvärdet och k är Boltzmanns konstant. Nukleeringen kan dock äga rum på flera sätt. Ofta är det ojämnheter i kärlväggar, dammpartiklar etc. som verkar som groddbildare och ger ett embryo av den nya fasen. Viktiga sätt att minska underkylningen ges nedan.

Kvarvarande fast fas – Detta är givetvis ett pålitligt sätt att få kristallisation men ställer stora krav på reglerutrustning. Det gäller att se till att inte allt fast material smälter. Metoden har också en tendens att endast ge lokala effekter och inte den utbredda kristallisation som önskas.

Kallt finger – Detta är en dyrbar metod och på samma sätt som ovan är det svårt att undvika att effekten endast blir lokal. En variant av den här metoden är att tillsätta små bitar av torris.

Groddtillsats – Detta är den vanligaste metoden att avhjälpa underkylning vid värmelagring. Groddbildaren finns som regel konstant närvarande i det material som undergår smältvärmecykler. En effektiv groddbildare har en kristallstruktur som liknar det cyklande materialets och en enhetscell som i storlek inte avviker mer än 10% från smältvärmesaltet. För att vara användbart som groddbildare måste det vidare vara svårslösligt i lagringsmediet även vid den högsta temperatur som lagret kan nå under sin cykling. Groddbildaren får heller inte reagera kemiskt med det cyklande materialet.

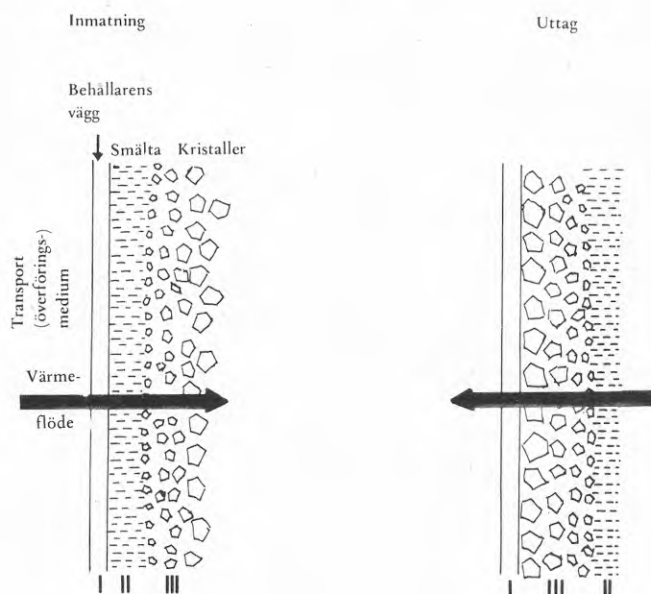
Kristallbildande yta – Lösningen bringas i detta fall i kontakt med en yta som har en struktur som är gynnsam för att inleda kristallisation. I laboratoriet är detta en välkänd metod och utförs oftast så att glaskärlet där smältan befinner sig repas med något föremål. Det finns ett patent där en variant av denna metod utnyttjas i större skala för att inducera kristallisation av dinatriumvätefosfatdodecahydrat, se sidan 99.

Mekanisk omrörning och ultraljud kan effektivt underlätta kristallisation. Framför allt åstadkommes en bättre värme och massöverföring. Omrörningen kan även förhöja verkan av en nukleering som redan skett genom att växande kristaller bryts sönder och fördelas i smältan och ger nya groddar.

Begränsningar i hastigheten för inmatning och uttag av värme i ett smältvärmelager

Effekten vid laddning och uttag av energi i ett smältvärmelager begränsas normalt av smält- resp. kristallisationshastighet, som väsentligen bestäms av två faktorer, mass-transporten och värmetransporten, figur 33.

Masstransporten sätts av diffusionen av de olika specierna, katjoner, anjoner, vatten



Figur 33

Värmeflödet vid smältvärmelagring.

etc. till eller från kristallytan. Masstransportbegränsning förekommer i vissa fall vid kristallisation och utgör då ett allvarligt hinder för ett effektivt utnyttjande av systemet för värmelagring. Det bör framhållas att en kvantitativ behandling av kristallisationskinetiken blir utomordentligt komplicerad.

Så länge värmetransporten är begränsande för smält- eller kristallisationshastigheten kan denna påverkas genom valet av värmeväxlare.

Värmetransporten bestäms av konvektion och ledning. Vid smältning är värmeväxlaren i direkt kontakt med smältan och därmed kan konvektionsströmmar uppstå. Vid kristallisation är i allmänhet värmeöverföringsytan täckt av fast fas varvid värmemåste transporteras genom ledning. Observera att konvektion utgör en betydligt effektivare mekanism för värmetransport än ledning. Det är därför normalt lättare att klara av inmatningen av energi till ett smältvärmelager än uttag.

För att nå god hastighet på värmeöverföringen vid värmeuttag fordras antingen att värmeväxlarytan är mycket stor eller att värmeväxlarytan hålls fri från saltkristaller.

Ett sätt att sörja för stor värmeväxlaryta och samtidigt goda konvektionsförhållanden är att som värmeöverföringsmedium använda en vätska eller gas, som ej blandas med värmelagringsmediet och som pressas genom det kristalliserande ämnet. På senare tid har man diskuterat användning av metaller och metallegeringar för smältvärmelagring bl.a. i avikts att underlätta värmeöverföringen genom ledning.

Masstransporten bestäms ofta av diffusionsprocesser. Masstransporthastigheten minskar således med faktorer såsom

- i) antalet diffunderande beståndsdelar
- ii) den sträcka beståndsdelarna måste vandra
- iii) smältans viskositet.

Observera att detta i stort är samma faktorer som kan bidra till att ge underkyllning i

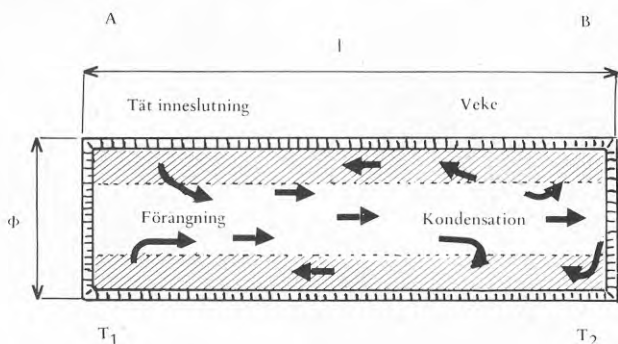
ett system.

I ternära och högre system eller eutektika kan kristalltillväxten försvåras på grund av det stora antalet beståndsdelar.

I inkongruent smältande system kan fassetparationer inträffa, varför den sträcka en eller flera specier måste vandra kan bli mycket lång. Som ovan berörts kan detta även leda till reversibilitetsproblem.

Den låga diffusionshastigheten i system kan kompenseras med omrörning, rundpumpning och andra liknande åtgärder. Sådana åtgärder blir givetvis speciellt energikrävande eller kan helt omöjliggöras i högviskösa system.

Stor värmeväxlaryta genom lämplig inkapsling – Det enklaste sättet att erhålla stora värmeväxlarytor och det sätt som de flesta föreslagna system har baserats på är att kapsla in smältvärmematerialet i mindre enheter. Kapslingsmaterialets yta får själv utgöra värmeväxlare i direkt kontakt med värmeöverföringsmediet. Värmeväxlarty-



$T_1 - T_2$ vanligen 20°C

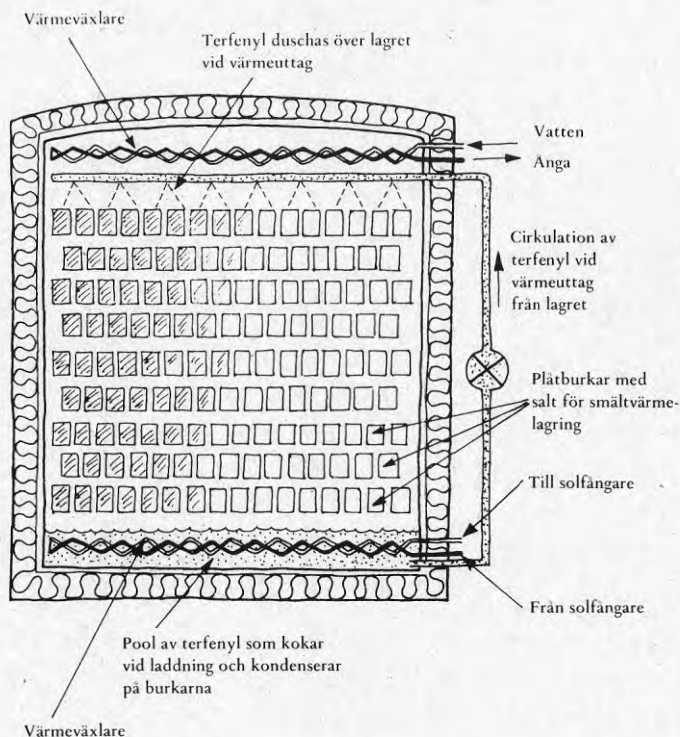
l/ϕ vanligen 10 - 100

Figur 34

Principen för ett värmerör (tvåsfasvärmeväxlare).

perna kan grovt indelas i tubvärmväxlare, plattvärmväxlare och fasta eller fluidiserade bäddar. Härvid inkapslas materialet i t.ex. rör, platta behållare, olika typer av småbehållare eller mikrokapslar. Inkapsling av smältvärmematerialet har också andra viktiga funktioner och skall uppfylla en mängd krav, vilka kommer att behandlas i senare avsnitt.

Makro- och mikroinkapslingstekniken medför dryga kostnader och kommer ifråga främst för inte alltför stora lager. Föreslagna värmeöverföringsmedia är framför allt



Figur 35

Högttemperatursmältvärmelagring i salteutektikum (NaCl , KCl , MgCl_2) med värmeöverföring enligt principen värmerör¹.

1 J.J. Nemecek, D.E. Simmons och T.A. Chubb: »Demand Sensitive Energy Storage in Molten Salts», Sharing the Sun, Aug. 15–20, 1976, Winnipeg, Vol. 8, sid. 95.

luft och vatten. Med ett tvåfas värmeväxlersystem, enligt »värmerör» eller »heat-pipe»-principen, figur 34, kan man utnyttja fördelen med den konstanta temperaturen i ett smältvärmelager och samtidigt få ett maximalt utnyttjande av den tillgängliga värmeöverföringsytan. Detta illustreras väl av det smältvärmelager som studeras vid U S Naval Research Laboratories i Washington. Lagret är en komponent i ett system för elproduktion med solljus och innehåller en eutektisk blandning av $MgCl_2$, $NaCl$ och KCl med smältpunkt $385^\circ C$. Saltet är fördelat på ett stort antal små behållare som tillsammans erbjuder en avsevärd kontaktyta. Lagringsenheten är illustrerad i figur 35. Behållarna består av plåtbrukar, staplade på en ställning i en evakuerad tank. Genom att använda små öppna burkar kommer man till rätta med problemet med volymsökningen associerad med smältprocessen. Vid lagring enligt stortanksprincipen förorsakar volymsförändringarna stora hållfasthetsproblem. En viss krusterung av saltets yta observeras, men lagringsfunktionen kvarstår oförändrad vid upprepad cykling.

Värmeöverföring sker enligt principen för ett värmerör (en tvåfasvärmeväxlare) med terfenyl som överföringsmedium. Vid laddning förångas överföringsmediet nedtill i tanken med hjälp av en värmeväxlingslinga, kondenserar på plåtbrukarna och överför värmets till saltsmältan. Vid uttag sprejas terfenylen över burkarna, varvid terfenylen förångas. Gasen kondenserar på en värmeväxlaryta upptill i tanken för att ge vattenånga till turbinerna. Det uppges att drivande temperaturer på $\pm 12^\circ C$ är tillräckliga för stelning-frysning i hela systemet. Detta innebär alltså att värmelagringen skulle kunna ske med ett temperaturoffer på endast omkring $24^\circ C$.

Stor yta genom värmeväxling vätska-vätska – Metoden bygger på att för värmeöverföringen använda en vätska som icke blandas med saltsmältan. Vanligtvis ser man den utformas med en lätt olja, pumpad genom att salhydratlager, figur 36. Några viktiga kriterier för valet av lämplig olja är

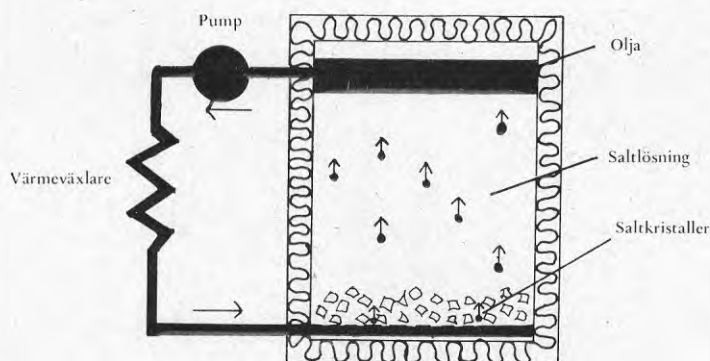
1. Fysikaliska egenskaper (viskositet, värmekapacitet, densitet)
2. Kemisk stabilitet (benägenhet för oxidation, reaktion med saltet)
3. Tendens att emulgera

4. Antändningstemperatur
5. Grad av giftighet
6. Kostnad.

I praktiken har det varit svårt att utvärdera alla dessa faktorer. Så har t.ex. rapporterats att problem med emulgering av oljan inträffat först efter någon månads drift. En tidig referens är Etherington, 1957.¹ På senare tid har metoden blivit föremål för stort intresse. Samtidigt som man får en stor värmeväxlingsyta och intim värmekontakt erhålls också effektiv omrörning i lagret, vilket kan vara av speciellt värde i sådana fall där fassetparation utgör ett problem.

Värmeväxlarytor fria från saltkristaller – Storleken på värmeväxlarytan till ett saltsmältvärmelager bestäms vanligtvis av den effekt som lagret måste ge vid värmeuttag. Kan avlagring av salt på värmeväxlarytan förhindras behövs en förhållandevis liten yta eftersom man då kan ha en effektiv konvektiv värmetransport.

Det har diskuterats att nyttja vibration eller värmechocker för att avlägsna saltlagren. Mekanisk bortskrapning av kristaller fordrar stora krafter och ger kraftigt slita-



Figur 36

Värmeväxling till smältvärmelagring medelst en cirkulerande olja, som ej blandar sig med lagringsmediet.

1 T.L. Etherington: »A Dynamic Heat Storage System», Heating Piping and Air Conditioning, Dec. 1957, sid 147.

ge från de hårda kristallmassorna. Det är därför nödvändigt att den kemiska sammansättningen av fasomvandlingsmaterialet väljes så att frysning i stället sker till en sörja, d.v.s. en liten mängd vätska återstår när resten av materialet stelnat. Om det latent värmnet skall kunna utnyttjas i ett snävt temperaturintervall är det viktigt att sammansättningen inte avviker alltför mycket från det rena kristallina ämnets. Egentligen är det här inte längre fråga om smältvärmelagring. I stället utnyttjas lösningsvärmnet för upplösning av den fasta fasen till mättad lösning, se nedan.

Det är i princip möjligt att utforma lagringenheten så att enbart vätskefasen pumpas

KRITERIER PÅ ETT LÄMPLIGT ENERGILAGRANDE SYSTEM SOM BASERAR SIG PÅ SMÄLTVÄRME

1. *Termodynamiskt*
 - i) Lämplig fasomvandlingstemperatur (smältpunkt)
 - ii) Högt smältvärme – Oftast uttrycks fasomvandlingsvärmnet per viktsenhet – ett mer adekvat jämförelsemått än lagringstätheten på volymsbas
 - iii) Kongruent smältning
2. *Kinetiskt*
 - i) Ingen eller obetydlig underkyllning – Ofta uppgår underkyllningen, om inga speciella åtgärder vidtas till 10-12°C i system av laboratoriekvalitet
 - ii) God kristalltillväxt – Ju mer komplicerad kristallstruktur desto svarare blir kristallbildningen. Speciellt hög viskositet på smältan är ogynnsam för tillväxthastigheten.
 - iii) Hög värmeledning – Kritiskt härvid är ofta värmeledningen i fast fas och värmeöverföringen mellan smältan och värmeväxlarytan
3. *Kemiskt*
 - i) Reversibilitet – Många material sönderdelas efter längre tids cykling
 - ii) Stabilt visavi konstruktionsmaterial i behållaren – Observera att luft och vatten diffunderar genom flera plaster (av betydelse t.ex. vid salthydratlagring)
 - iii) Ofarligt – Toxicitet är ofta ett problem, frätande och etsande material är ofta omöjliga att använda, brandfarlighet får ej föreligga
4. *Ekonomiskt*
 - i) Billigt
 - ii) Lättillgängligt

runt genom en värmväxlare och kommer tillbaka underkyld i tanken, där kristallisation sker. Saltkristallerna är vanligtvis tyngre än vätskan och sedimenterar, jämför figur 31:B. Vätskan suges från lagrets övre skikt med hjälp av ett sugmunstycke på en flottör.

Genom speciell behandling av ytorna söker man förhindra att kristaller avsätter sig på värmväxlarytorna eller på annan plats i pumpkretsen. I första hand har man provat olika plastmaterial men svårigheterna är stora. Teflonbehandling ger något av den önskade effekten.

Kristallisation ur mättade lösningar (lösningvärmelagring)

Betydande värmemängder kan frigöras när ett ämne kristalliserar ur en mättad lösning. Utfrysning av oorganiska salter i vattenlösning är exempel på detta och kan utnyttjas för värmelagring, figur 37. Man söker därvid salter som visar starkt ökad löslighet med temperaturen. Lagret innehåller mättad lösning tillsammans med fast salt. Vid laddning av lagret höjs dess temperatur och mera salt löser sig. Vid uttag sänks temperaturen i motsvarande grad och salt kristalliseras ut. Kristallisationsvärmets värme är för många salter så stort att man på detta sätt erhåller lagringstätheter som är upp mot fem gånger större än vattnets sensibla värme över ett tiogradigt tempera-

Tabell 7

Lagring i mättade lösningar genom upplösning i och kristallisation från vatten.¹

Salt	Temperatur område [°C]	Lagringstäthet [MJ/m ³]	Värmekapacitet ^a [J/g, K]
Na ₂ CO ₃ ·10H ₂ O	15–25	284	20
Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O	15–25	252	18
Na ₂ HPO ₄ ·12H ₂ O	15–25	166	13
Na ₃ PO ₄ ·12H ₂ O	60–70	276	18
Ba(OH) ₂ ·8H ₂ O	65–75	284	19

^aMedelvärde för hela intervallet, inkluderar sensibelt och latent värme.

1 K.W. Kauffmann och H.G. Lorsch: »Thermal Energy Storage with Saturated Aqueous Solutions», Sharing the Sun, Aug. 15–20, 1976, Winnipeg, Vol. 8, sid. 227.

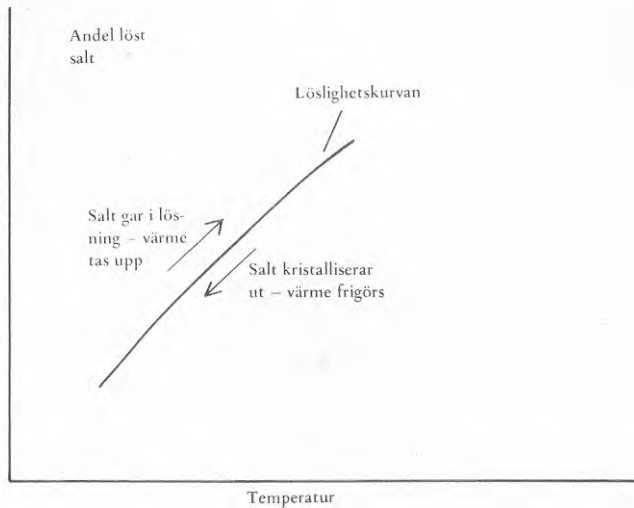
turintervall, tabell 7. Det användbara värmeinnehållet kan dels hänföras till det sensibla värmnet, dels till fasomvandlingsvärmnet.

Temperaturcykling – sensibelt värme

Kristallisation – latent värme

Smältvärmelagring är således ett specialfall av ovanstående då det latent värmnet kan omsättas vid en fix temperatur. En viktig skillnad mellan denna lagringsform och smältvärmelagring eller sensibel värmelagring är att systemet ej kan utformas passivt. Det kräver aktiva komponenter som pumpar eller omrörare för att dynamiken skall bli tillräckligt snabb. Förhållandet kan i någon mån liknas vid det vid inkongruent smältning. Vätskefasen har inte samma sammansättning som den bildade kristallfasen och därmed blir diffusionskraven större.

Som tidigare nämnts är smältvärmelagring specialfall av lösningsvärmelagring. En relativt ringa förändring av sammansättningen förskjuter funktionen från lagring av

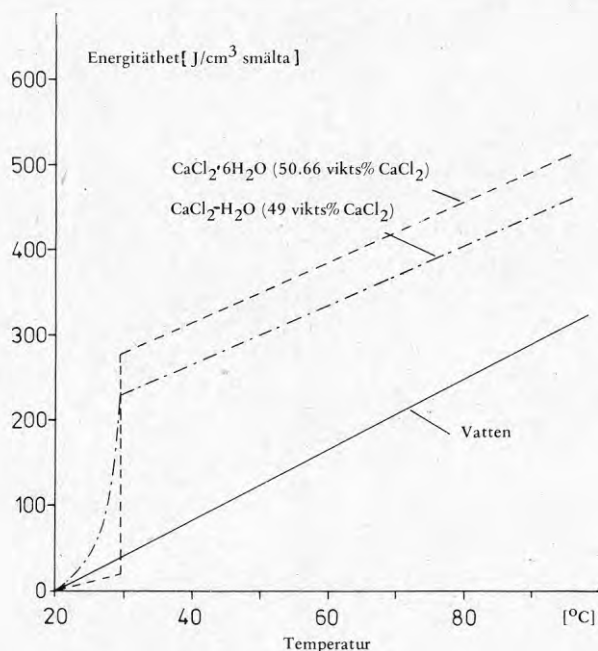


Figur 37

Lagring genom kristallisation ur mättad lösning.

smältvärme till lösningsvärme. Lagringstätheten minskar samtidigt och hela smältvärmemet blir inte tillgängligt som lösningsvärme.

Sammanställningens betydelse vid smältvärmelagring illustreras i figur 38. Med ut-

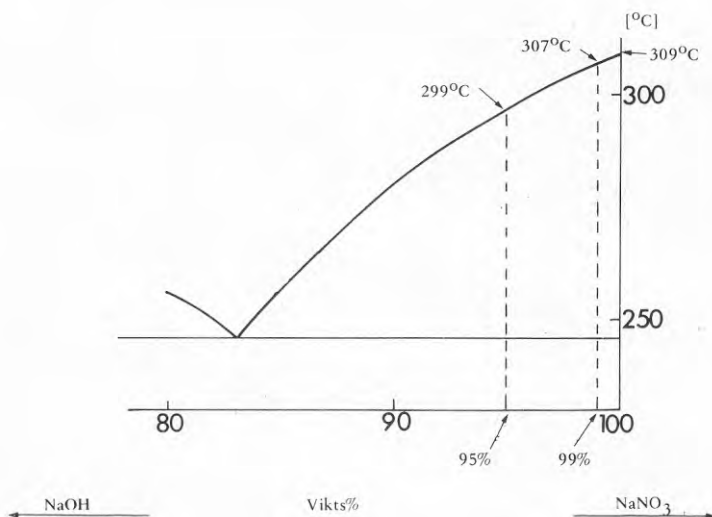


Figur 38

- (---) smältvärme 50,66 vikts% är sammansättningen för kalciumkloridhexahydratet ($\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Systemet fungerar som ett smältvärmelager och ger vid 30°C en värmeomsättning motsvarande smältvärmemet. För temperaturer under och över denna ges lagringskapaciteten av det sensibla värmemet för fast hexahydrat resp. smälta.
- (-·-) lösningsvärme 49 vikts%. Inom intervallet $20\text{--}30^\circ\text{C}$ (krökta kurvan) löser sig ökade mängder kalciumklorid. Det värme som omsätts motsvarar lösningsvärme och sensibelt värme. Över en temperatur strax under 30°C (räta linjen) ges lagringskapaciteten av lösningens sensibla värme.

gångspunkt från ett smältvärmelager kan det vara lätt att skapa ett lämpligt lösningsvärmelager genom tillsats av ämnen som ger fryspunktsnedsättning. I fallet salthydrat innebär detta att systemet ges ett vattenöverskott.

Metoden är generallt tillämpbar. Ett system för lagring vid omkring 300°C nyttjar t.ex. fasomvandlingen i natriumnitrat (NaNO_3). Genom tillsats av en liten mängd natriumhydroxid (NaOH) sker fasomvandlingen över ett temperaturintervall. Rent natriumnitrat smälter vid 309°C med ett smältvärme på 171 J/g . Det binära systemet $\text{NaOH}-\text{NaNO}_3$ har ett eutektikum (fryspunktsminimum) vid $83,2\% \text{ NaNO}_3$ (smältpunkt 246°C), figur 39. I den lagringsenhet som beskrivits av det amerikanska bolaget Honeywell består smältan av $99\% \text{ NaNO}_3$ och $1\% \text{ NaOH}$ ¹. Vid kylning av denna börjar NaNO_3 kristallisera ut vid 307° . Vid 297° har omkring 80% av saltet fallit ut och lösningens sammansättning blivit $95\% \text{ NaNO}_3$. Inom ett tiogradigt tem-



Figur 39

Del av fasdiagrammet för $\text{NaOH}-\text{NaNO}_3$.

- 1 R.T. LeFrois och H.V. Venkatesetty: »Inorganic Phase Change Materials for Energy Storage in Solar Thermal Program», *Sharing the Sun*, Aug. 15–20, 1976, Winnipeg, Vol. 8, sid. 107.

peraturintervall är det alltså möjligt att få ut större delen av smältvärmnet. Utan tillsats av NaOH stelnar NaNO_3 till mycket hårda kristallmassor vid avkylning. 1% NaOH är tillräckligt för att ge ett system som i stället fryser till en sörja som lätt kan avlägsnas mekaniskt från en värmväxlaryta. I det lagringssystem som beskrivits ingår en tubvärmväxlare försedd med roterande skrapor kring rören.

Organiska föreningar som lagringsmedium

Organiska föreningar kan användas för smältvärmelagring från rumstemperatur upp mot några hundra grader. Oftast används enkomponentsystem varför smältningen sker kongruent. Underkylningen är många gånger måttlig. På viktsbas kan smältvärmnet bli ganska högt då de lätta grundämnena kol och väte dominerar. Oxidation och polymerisation kan bli ett problem efter långt bruk. Brandfarlighet är ett hinder för många tillämpningar. Som regel gäller att värmeöverföringsegenskaperna är dåliga. Några viktiga substansgrupper som kommer i fråga är:

Paraffiner – De aktuella paraffinerna ingår i olika petroleumfraktioner, som tillhandahålls av oljebolagen. De system som används utgör blandningar av kolväten med olika längd. Smältning–frysning sker över ett temperaturintervall på 5–10°C. Smältintervalllets läge kan väljas inom vida gränser. Vid en kedja med 16 kolatomer ligger detta centralt omkring 15°C. Problem med underkylning förekommer inte. Smältvärmnet är $\sim 160 \text{ J/g}$ ($\sim 130 \text{ J/cm}^3$), värmekapacitiveteten $\sim 2 \text{ J/g.K}$. Paraffinerna måste förvaras lufttätt då annars en långsam oxidation sker. Flertalet plastmaterial går inte att använda till behållare eftersom de påverkas av paraffinet. Kontakt med koppar måste också undvikas på grund av korrosionsproblem. Volymökningen vid smältning är stor – ibland hela 20%, figur 31, och kan vålla betydande problem. Vid »bulklagring» krymper t.ex. paraffinet ifrån väggarna i anslutning till stelningsprocessen och värmeöverföringen försämras radikalt. Värmeöverföringsegenskaperna är dåliga hos paraffiner, vilket kan exemplifieras av att värmekonduktiveteten hos smältan är omkring 0,13 W/m.K. Hos vatten är λ -värdet omkring 0,5 W/m.K. För att komma till rätta med de dåliga värmeöverföringsegenskaperna har bl.a. mikroinkapsling av paraffiner kommit i fråga.

Fettsyror – Såväl rena fettsyror som blandningar kan komma ifråga. Av kostnads-skäl har i första hand blandningar av stearinsyra och palmitinsyra undersökts. Smält-punkten blir omkring 60°C med utmärkt frys-smältkarakteristik (ingen underkyl-ning). Smältvärmnet är omkring 200 J/g.

Aromater – Aromater är i allmänhet giftiga, i vissa fall mycket giftiga, vilket gör att de blir tänkbara endast i speciella fall. Föreningar som är aktuella är t.ex. bibensyl (smältpunkt 51°C), bifenyl (69°) och naftalen (80°). De erhålls vid naftakrackning. Naftalen har ett smältvärme på 147 J/g och uppvisar underkylning. Substansen ger en kraftig lukt om det kommer fritt (malmedelsdoft). Detta kan vändas till en fördel eftersom eventuella läckor lätt upptäcks men tillsammans med brandfaran hindrar de potentiella doftutsläppen troligen dess användning i bostadssammanhang. (Med tillsats av bensen kan man få ett periteitikum som smälter vid 67°C med bibehållen god smält-frys-karakteristik. Tekniken är dock av begränsat värde p.g.a. bensens giftighet.)

Övriga föreningar – Utöver ovanstående har framhållits att eutektika innehållande acetamid eller urinämne kan ha lämpliga egenskaper för smältvärmelagring. Polyety-lenglykoler har också föreslagits.

Salthydrater

Salthydrater är salt med kristallvatten. De smälter eller omvandlas oftast i området rumstemperatur upp mot 150°C och omsätter därvid stora värmemängder, vilket gör dem intressanta för smältvärmelagring. Salthydrater är emellertid inte enkomponent-system vilket medför risk för bildning av oönskade faser och fassparation.

I första hand kostnadsskäl gör att endast få salter kan komma till bruk i större om-fattning. Underkylning är vanlig för de rena substanserna men har ofta kunnat redu-ceras genom tillsats av groddbildande material, se tabell 7. Nedan presenteras några system som blivit föremål för mera omfattande undersökningar i värmelagringssam-manhang.

Tabell 8

Exempel på groddbildare föreslagna för olika smältvärmesystem baserade på salthydrater

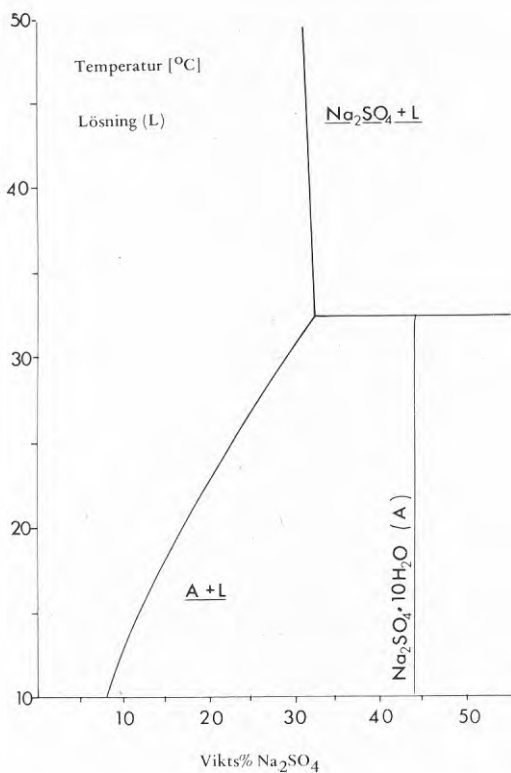
Smältvärmesystem	Groddbildare
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Borax
$\text{KF} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Pimpsten, torris
$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, SrO
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Natriumsulfatdecahydrat ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, Glaubersalt) – Natriumsulfatdecahydrat är vanligtvis känt under den tekniska varubenämningen Glaubersalt. Det har länge ansetts vara speciellt intressant för smältvärmelagring och omfattande undersökningar över systemet finns beskrivna i litteraturen. Det stora omvandlingsvärmets och det låga priset är de främsta orsakerna härtill. Somliga menar dock att omvandlingstemperaturen (peritektiska temperaturen) $32,4^\circ\text{C}$ är för låg för värmelagring i bostadsuppvärmningssammanhang. Som material i en solvägg borde det dock vara utmärkt. Försök har gjorts att med tillsatser av natriumklorid, kaliumklorid eller ammoniumklorid sänka omvandlingspunkten för omlagringen i natriumsulfatdecahydrat så att systemet skulle kunna användas för »kyllagring»¹. Problemet med fassetparation, vilket diskuteras nedan, finns även i dessa blandningar. (Vattenfritt natriumsulfat separerar ut vid omvandlingen till den inkongruenta smältningen medan kloriderna helt går i lösning.)

Saltet uppmärksammades tidigt av Maria Telkes, en av pionjärerna på området lågtemperaturvärmelagring i smälta. Bland andra tidiga arbeten med denna substans kan nämnas de av Etherington² och Hodgins och Hoffman³.

- 1 K. Kauffmann och Y.C. Pan: »Thermal Energy Storage in Sodium Sulfate Decahydrate Mixtures», Rapport No NSF/RANN/SE/GI/27976/TR72/11, Dec. 1972.
- 2 T.L. Etherington: »A Dynamic Heat Storage System», Heating, Piping and Air Conditioning, 29 (1957) sid 147.
- 3 J.W. Hodgins och T.W. Hoffman: »The Storage and Transfer of Low Potential Heats», Can. J. Techn. 33 (1955) sid. 33.

Glaubersaltet smälter inkongruent vid $32,38^{\circ}\text{C}$ och ger en mättad lösning samt vattenfritt natriumsulfat, figur 40 a,b och c. Omvandlingsvärmets är 251 J/g . Omkring 16% av Glaubersaltet går över till vattenfritt salt. Vid smältningen skiftar sig de nybildade faserna efter resp. densiteter. Till botten sjunker vattenfritt salt medan den mättade lösningen samlas på ytan. Vid återreaktion, när smältan kyls, reagerar det vattenfria saltet med lösningen och en kaka av Glaubersalt utbildas mellan de två faserna. Denna skiktning är stabil eftersom Glaubersaltets densitet ligger mellan de två övriga fasernas, figur 31. Glaubersaltet bildar således snabbt en barriär som försvårar



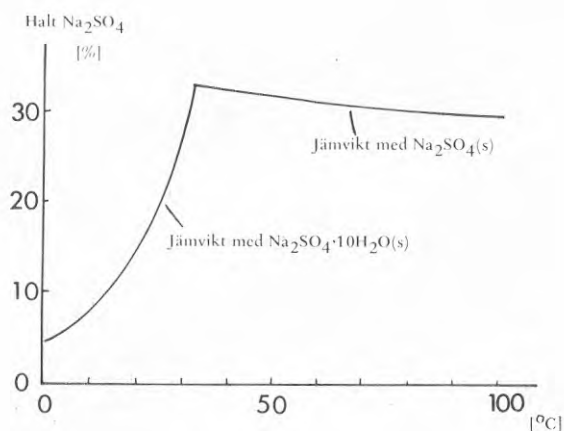
Figur 40 a

Del av fasdiagram för $\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{SO}_4$. $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ är exempel på ett inkongruent smältande salt.

I Glaubersaltsystemet minskar lösligheten för det vattenfria saltet med ökad temperatur. Vid inkongruent smältning och fassetparation är det i andra saltsystem ofta möjligt att regenerera systemet genom att höja temperaturen något tiotal grader över omvandlingspunkten och då helt lösa allt salt. Med Glaubersaltsystemet är detta alltså ej möjligt. Man måste i stället se till att lösning och vattenfritt salt hela tiden hålls i intim kontakt med varandra.

Kauffmann och Pan¹ genomförde i början på 70-talet tillsammans med Maria Telkes omfattande försök med Glaubersalt. Man undersökte en rad metoder att förhindra separation av faserna framför allt olika mikroinkapslingar och uppslutningar i geler. Slutsatsen blev att ingen tillfredsställande metod kunde hittas som helt förhindrade nedgången i omvandlingsvärme under långvarig cykling.

Koncentration av mättad Na_2SO_4 lösning



Figur 40 c

Löslighetskurva för natriumsulfat.

1 K. Kauffmann och Y.C. Pan, se fotnot sid 91.

Samma erfarenheter har gjorts av många andra som arbetat med denna substans. Belton och Ajami¹ framhåller att reversibilitetsproblemen kvarstår även om gelatiniserande substans eller ett suspensionsmedium tillsätts. Exempel på material som nämns i deras rapport är vattenglas, järnoxid, aluminiumhydroxid, gelatin, metylcellulosa och stärkelse. Även effektiv omrörning rapporteras ha varit förgäves. Underkylningen ansågs däremot inte vara något problem.

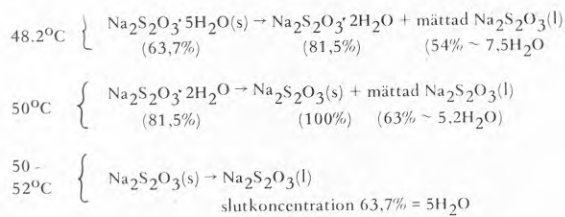
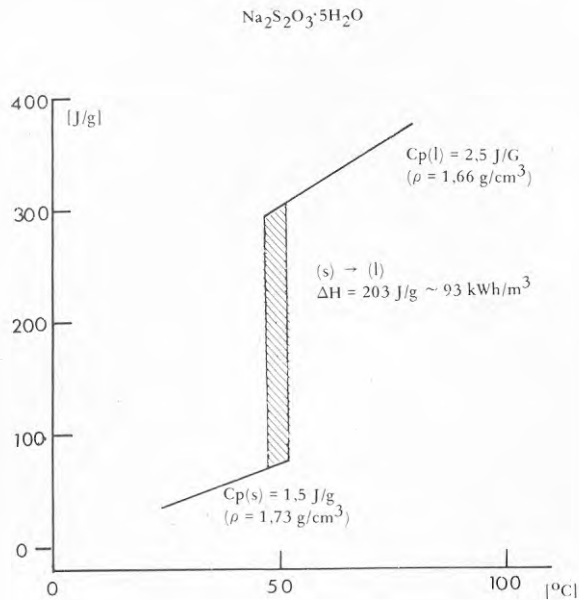
Chahroudi² beskriver att en suspension i pappersmassa cyklade bra de första hundra cyklerna men att ett mjukt lager kunde skönjas upptill i det frusna lagret efter omkring 300 cykler. Så småningom ökade detta lager i djup med ytterligare cykling och även resten av materialet förlorade i hårdhet. Vid undersökning av massan befanns att millimeterstora partiklar av vattenfritt natriumsulfat hade separerat ut i pappersmassan.

Under de senaste åren har Maria Telkes och medarbetare vid University of Delaware låtit förstå att de med en gelbildare lyckats lösa problemen med fassetparation hos Glaubersalt. Av patenteringsskäl och motsvarande har beskrivningarna av det förfarande som tillämpats varit kryptiska, samtidigt som det framhålls att själva beredningsprocessen är kritisk. Först tillreds gelen, som är ett magnesiumaluminiumsilikat. Därefter tillsätts nukleeringsmedel (Borax) som homogeniseras med gelen. Först efter detta får tillsats av natriumsulfat ske. I påskyndade test har visats att utseendet på själva smält-stelningskurvorna för lagret inte förändras när ett sådant material cyklas 1000 gånger. Såvitt känt har dock inga kalorimetriska data efter långvarig cykling publicerats.

Även med den aktuella gelbildaren synes det vara väsentligt att lagringsmaterialet begränsas till ett relativt tunnt skikt. I en metod använder man tunna slutna plastfat med en höjd på några centimeter. I ett annat utförande långa korvar. Värmeöverföringen sker direkt till luft. Det poängteras att det är viktigt att pannorna eller korvarna verkligen staplas i vågrätt läge så att vertikala höjden på lagret inte överstiger ett visst värde.

- 1 G. Belton och F. Ajami: »Thermochemistry of Salt Hydrates», Rapport NSF(RANN/SE/GI-27976/TR73/4, Maj 1973.
- 2 D. Chahroudi: »Suspension Media for Heat Storage Materials», Proceedings of the Workshop on Solar Energy Storage Subsystems for the Heating and Cooling of Buildings, Charlottesville, Virginia, April 16-18, 1975, sid. 56.

Natriumtiosulfatpentahydrat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, fixersalt) – Detta salt är det som man i fotografikonsten använder vid fixeringsprocessen. Saltet går vanligtvis under benämningen fixeringssalt, fixernatron, i engelskan ofta »hypo». Grundläggande data för systemet framgår av entalpi-temperatur samt löslighetskurvorna i figur 41 a och b. Som synes är flera faser involverade i omvandlingen från fast pentahydrat till

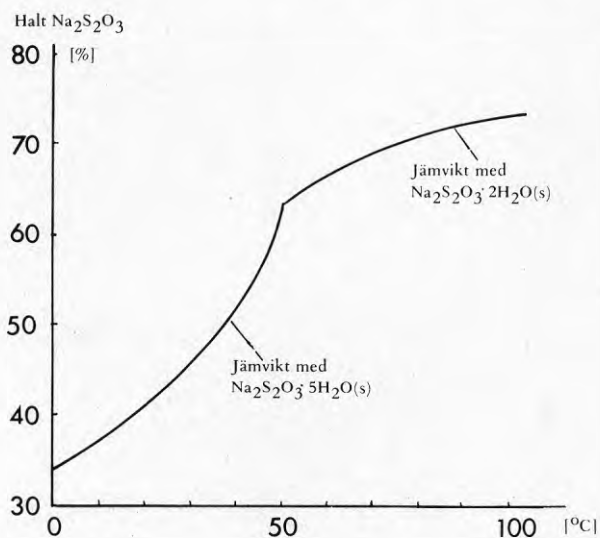


Figur 41 a

Entalpi-temperaturdiagram för $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

smälta vid omkring 50°C . Vid den peritektiska temperaturen $48,2^{\circ}\text{C}$ smälter pentahydratet inkongruent varvid ett dihydrat bildas. Dihydratet smälter i sin tur inkongruent vid 50°C under bildning av vattenfritt tiosulfat. Till skillnad från Glaubersaltsystemet ökar i detta fall lösligheten för tiosulfat med temperaturen. Vid 52°C har lösligheten nått samma värde som vattenhalten i pentahydratet, 63,7%. Över denna temperatur kan alltså allt tiosulfat föreligga i vätskefas. Hela processen ger ett omvandlingsvärme på 203 J/g.

Saltet är ett av de få smältvärmematerial som används vid försök i fullstor skala, nämligen i det berömda solenergihuset »Solar One» vid University of Delaware.¹ Saltet valdes bl.a. därför att omvandlingstemperaturen är tillräckligt hög för att värmemagasinet skulle ge en »värmekänsla». I »Solar One»-fallet är saltet lagrat i stora förseglade, flata plastbehållare. Dessa är staplade ovanpå varandra med någon centimeters mellanrum för att erhålla tillräckligt god värmeöverföring till cirkulerande

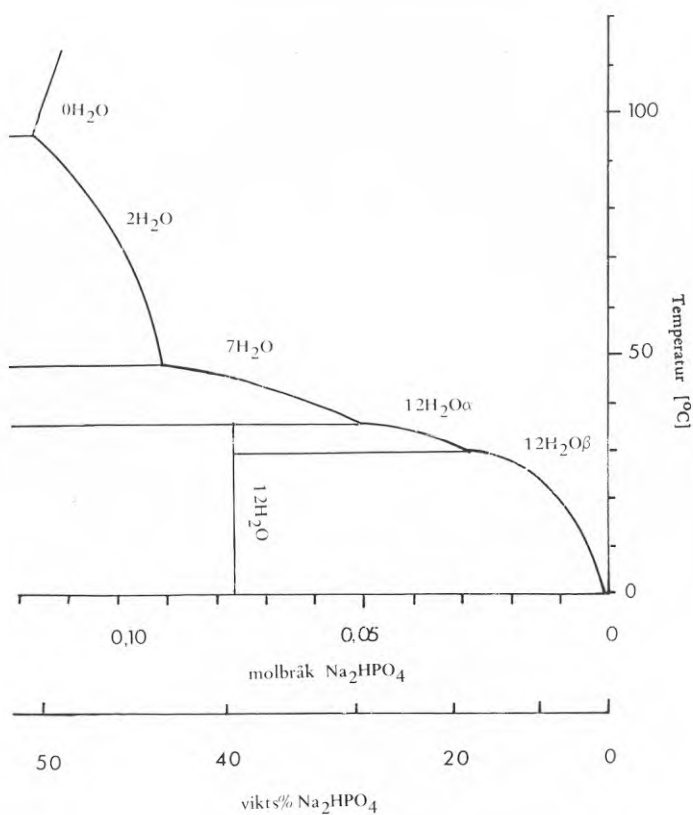


Figur 41 b

Löslighetskurva för natriumtiosulfat.

- 1 K.W. Böer, J.H. Higgins och J.K. O Conner: »Solar One, Two Year s Experience», Conf. Proc. of 10th IECES, University of Delaware, Newark, DE 19711, Aug. 1975.

luft. Något riktigt entydigt svar på saltets lämplighet för värmelagring har inte gått att få. Några dokument beskriver resultaten av långtidscyklarna som uppmuntran- de. Samtidigt är det känt att man haft problem med utfällningar betingade av trans- port av vattenånga genom plastbehållarna. Dessutom har förändringar inträffat i be- hållarna av mera mekanisk natur. De tycks »säcka ihop» under långtidsbruk.



Figur 42

Del av fasdiagrammet för $\text{Na}_2\text{HPO}_4\text{-H}_2\text{O}$.

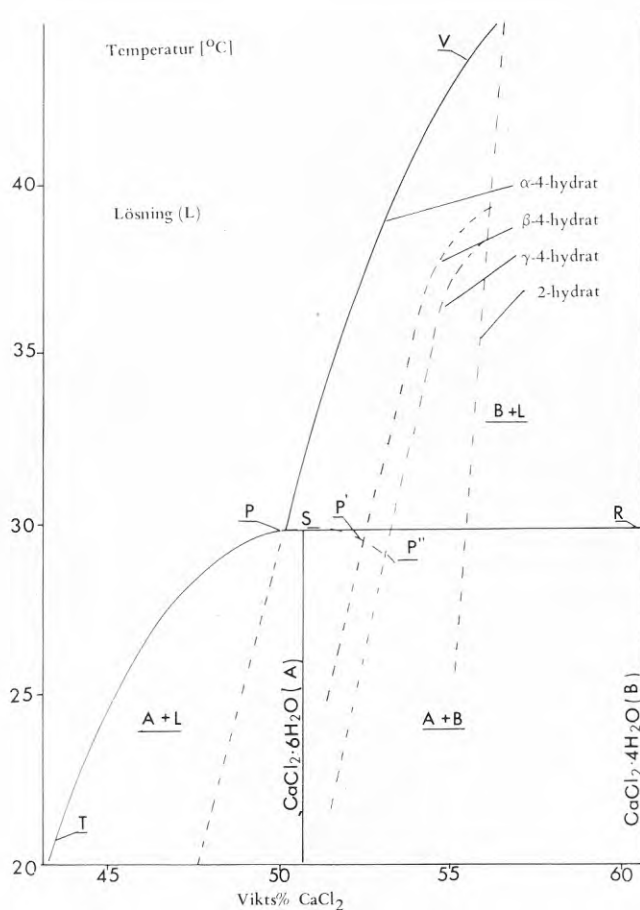
Dinatriumvätefosfatdodecahydrat ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) – Om man kyler en vattenlösning med sammansättningen 39,6% Na_2HPO_4 , vilket svarar mot dodecahydratet, är det ofta möjligt att få ut hela smältvärmnet 265 J/g genom att lösningen kristalliserar direkt till dodecahydrat vid 36°C. Termodynamiskt skulle först heptahydrat ($7\text{H}_2\text{O}$) ha bildats, se fasdiagrammet i figur 42. Lösningen är alltså vid 36°C underkyld med avseende på heptahydrat. Ibland sker emellertid också utfällning av detta hydrat, speciellt om avkylningen går långsamt. Därvid avges en mindre värmemängd och full reversibilitet hos systemet upphör. Maria Telkes har patenterat en metod att undertrycka bildningen av heptahydrat till förmån för dodecahydrat (United States Patent 2677367, Maria Telkes: Heat Storage Units). Metoden innebär att lösningen står i kontakt med råa glasytor. Nukleeringsmaterialet hålls flytande på lösningen och glaset bör lämpligen innehålla kalcium. Det går också att utnyttja cellglas eller glasull. Lagringstankar med dinatriumvätefosfatdodecahydrat uppbyggda efter denna princip lär ha fungerat fullt reversibelt under tester omfattande minst 100 cykler. En klar fördel med fosfatet är att det är så atoxiskt att det t.o.m. får användas inom livsmedelsindustrin.

Kalciumkloridhexahydrat ($\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) – Kalciumkloridhexahydrat ($\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) smälter vid 29,8°C. Smältvärmnet är lika med 170 J/g eller 71,7 kWh/m³ smälta. Smältningen är ej kongruent då ett tetrahydrat ($\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) är termodynamiskt stabilt inom ett temperaturintervall av ca 2°C över hexahydratets smältpunkt, figur 43. Kalciumkloridhexahydrat kan lätt framställas ur billiga kemikalier (vatten och »vägsalt» ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)). Näst Glaubersalt är saltet av kostnadsskäl det mest intressanta.

Kalciumkloridhexahydratets egenskaper som värmelagringsmedium har utförligt undersökts bl.a. på institutionen för fysikalisk kemi, KTH.¹ Systemet är delvis inkongruent till följd av tetrahydratbildning. Upplösningen av det bildade tetrahydratet sker dock mycket långsamt även vid temperaturer överstigande det intervall där tetrahydratet ej längre är stabilt. Efter ett antal smältnings- och kristallisationscykler inträffar därför som regel en fassetparation. Experiment har visat att det under en smältningsprocess föreligger minst fyra särskiljbara faser skiktade ovanför varandra

1 B. Carlsson, H. Stymne och G. Wettermark: »Storage of Low-Temperature Heat in Salt-Hydrate Melts – Calcium Chloride Hexahydrate», Rapport från Institutionerna för Fysikalisk Kemi och Byggnadsteknik, KTH, Stockholm, Maj 1978.

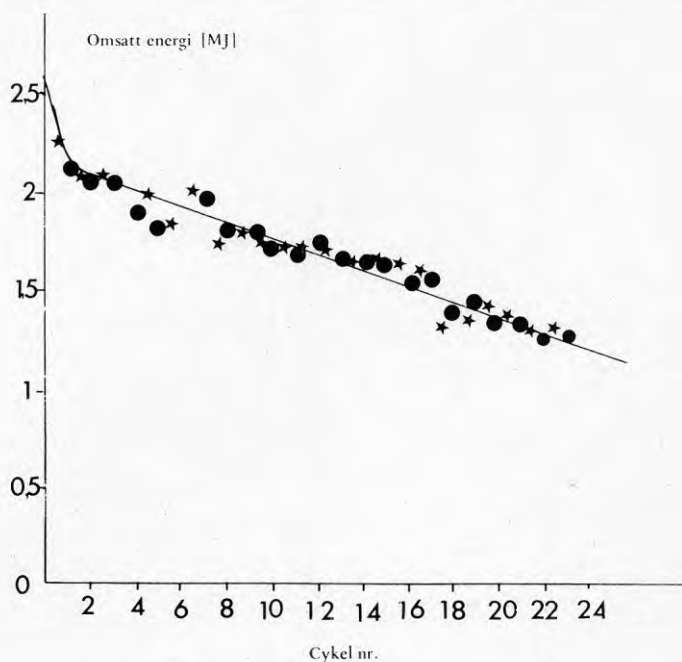
efter sjunkande täthet. Överst finns en utspädd lösningsfas med en sammansättning motsvarande hexahydratet. Efter dessa följer de båda fasta faserna hexahydrat och tetrahydrat med det senare närmast botten. Vid efterföljande kristallisation faller en



Figur 43

Del av fasdiagrammet för $\text{H}_2\text{O}-\text{CaCl}_2$. $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ är exempel på ett pseudokongruent smältande salt.

ytterligare mängd tetrahydrat ut från lösningsfasen med hexahydratets sammansättning. Värmelagringskapaciteten minskar därför med antalet cykler (se figur 44). Tetrahydratbildning måste alltså antingen förhindras eller upphävas.



Figur 44

Minskad lagringskapacitet i ett smältvärmelager vid upprepad cykling. Data från cykling av $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ med bristande irreversibilitet beroende på bildning av tetrahydrat.

Sätt att upphäva tetrahydratbildning är t.ex. omrörning, upphettning av systemet under lång tid till temperaturer över 32°C , och påtvingad blandning av topp- och bottenfas. Mer fördelaktigt rapporteras vara att förhindra tetrahydratbildning genom att se till att tetrahydratet aldrig är stabilt inom det aktuella temperaturområdet. Detta kan ske genom att sätta till ytterligare kemiska komponenter till systemet vilka har

förmåga att öka lösligheten av tetrahydrat i förhållande till hexahydrat. Tillsatsernas mängd bestäms av kravet att tetrahydrat ej skall kunna bildas vid en sammansättning på systemet motsvarande hexahydratets smältpunktsmaximum. Verksamma komponenter har befunnits vara $\text{Ca}(\text{OH})_2$ och $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Tetrahydratbildning utgör framför allt ett problem vid användning av tekniska kvaliteter av $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. De föroreningar som finns i dessa (NaCl , KCl) verkar nämligen i motsatt riktning mot ovan nämnda tillsatser.

Värmeöverföringsegenskaperna hos systemet har även undersökts. För den fasta fasen gäller att värmekonduktiviteten = 1,1 W/m.K. För värmeöverföringen mellan en värmeväxlare och smältan är värmeöverföringstalet ca 1,5–2 gånger mindre än motsvarande värde för vatten. Skillnaden hänger framför allt samman med saltlösningens högre viskositet.

Kalciumkloridhexahydrat har varit föremål för omfattande studier vad gäller inkapsling. Olika metoder för makro- och mikroinkapsling har undersökts framför allt av Dow Chemical Co.¹ I det här sammanhanget skall även påpekas att den tidigare näm-

SIDOREAKTIONER I SALTHYDRATSYSTEM

Salthydrater är aktuella både för smältvärmelagring och i den kemiska värmepumpen. I anslutning till presentationen av några hydrater har vissa sidoreaktioner påtalats. Viktiga reaktioner som måste beaktas är:

Reaktion	Exempel
1) Hydrolis $\text{MX} + \text{H}_2\text{O} = \text{MOH} + \text{HX}$	Hydrater av MgCl_2 har rapporterats ge problem med HCl bildning
2) Oxidation (med syre från luften eller med i vattnet löst syre)	$\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ ferro ferri
3) Reaktion med luftens koldioxid	Gäller i första hand oxider och hydroxider
4) Sönderdelning	Nitrater, nitriter, permanganater

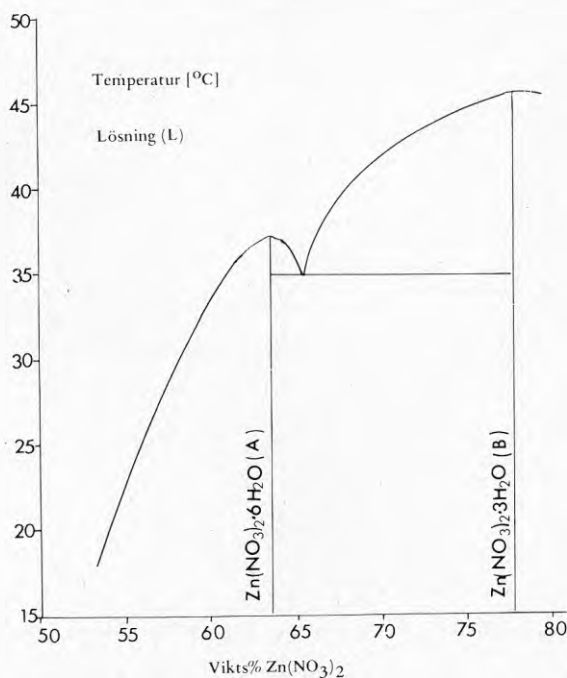
Reaktion mellan nukleeringsmedel och salt i smältvärmelagring måste också beaktas. Det har således rapporterats att $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ reagerar med $\text{Ba}(\text{OH})_2$ och efter hand förstör dess verkan som nukleeringsmedel.

1 G.A. Lane, J.S. Best, E.C. Clarke, S.S. Drake, D.N. Glew, S.W. Quigley och H.E. Rossow: »Isothermal Solar Heat Storage Materials», Semi-Annual Progress Report, June 1975, Contract NSF-C906 (The Dow Chemical Co, Midland, Michigan).

da inkapslingen i porös betong av ett smältvärmesystem (Thermocrete, se sid 106) bygger på kalciumkloridhexahydrat.

*Zinknitrat*hexahydrat ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) – Är kongruent smältande, se figur 45, med utmärkt smält-stelningskaraktistik när magnesiumnitrat hexahydrat finns närvarande som groddbildningsmaterial. Smältpunkten är $36,1^\circ C$. Smältvärmes är ganska lågt, 134 J/g. Sönderdelning till zinkoxid och kväveoxid vid långvarig cykling kan utgöra ett problem. Saltets pris är förhållandevis högt.

*Kaliumfluorid*tetrahydrat ($KF \cdot 4H_2O$) – Detta är ett lågtemperatursystem, som detaljstuderats av Philips i Aachen¹. Hydratet smälter kongruent vid $18,5^\circ C$ med ett högt smältvärme 330 J/g. Pimpsten uppges kunna användas för att inleda groddbild-



Figur 45

Del av fasdiagrammet för $H_2O-Zn(NO_3)_2$. $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ är ett exempel på ett kongruent smältande salt.

1 K. Gawron och J. Schröder: Energy Research, 1 (1977) sid. 351.

ningen. Långvarig cykling har givit uppmuntrant resultat. Vid bostadsuppvärmning kan systemet vara lämpligt för förvärmning av ventilationsluft eller i kombination med värmepump.

Bariumhydroxidoktahydrat ($Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$) – Smältpunkt $76^\circ C$, smältvärme = 268 J/g . Saltet är toxiskt, men är ett av de få salthydrater som inte uppvisar problem med underkylning. Nukleeringsmedel krävs alltså inte. Reaktion med luftens koldioxid till karbonat måste förhindras.

Järnkloridhexahydrat ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$) – Smältpunkt $36^\circ C$. Smältvärme 226 J/g . Systemet är kongruent smältande och skulle därför av kostnadsskäl vara intressant. Kristallisationshatigheten är dock mycket låg och har hitintills omöjliggjort tillämpningar.

Smältvärmelagring i vattenfria oorganiska salter

Vattenfria oorganiska salter har i regel smältpunkter som överstiger $500^\circ C$. Binära och ternära blandningar där konstituenterna har begränsad löslighet i varandra bildar eutektika med smältpunkter i vissa fall ned mot $200^\circ C$. Smältvärmerna är sällan under 150 J/g , $200\text{--}300 \text{ J}$ är vanligt. I speciella fall nås betydligt högre värden. Densiteten på salterna ligger i regel mellan 2 och 3 g/cm^3 . Deras värmekapacitet varierar avsevärt, men brukar för ett enskilt salt ha ungefär samma värde både för fast fas och smälta. Kloriderna har ofta låga värden, ofta under 1 J/g,K . För övriga salter är värden mellan 1 och 2 J normala. Värmeledningsförmågan är vanligtvis $1\text{--}2 \text{ W/m,K}$ för såväl fast fas som smälta, (för fluorider dock ofta 4 W/m,K). Underkylning och fassetparation synes normalt icke erbjuda några problem.

Fluorider – Litiumfluorid, LiF, som smälter vid $848^\circ C$, har ett smältvärme överstigande 800 J/g . Med eutektiska blandningar innehållande LiF kan man nå temperaturer ned mot $450^\circ C$ och fortfarande ha relativt höga smältvärmen. På volymsbas lagras man omkring 1500 J/cm^3 vid smältningen. LiF är dock en dyrbar substans.

Fluorider av alkalimetallerna Na och K och de alkaliska jordartsmetallerna Mg, Ca ger nästan lika bra karakteristik som LiF-blandningar.

Fluoriderna ger problem med de flesta inkapslingsmaterial vid temperaturer överstigande 700°C.

Undersökningar över fluorider som smältvärmelager har bl.a. utförts vid Philips (Aachen och på andra platser). Korrosionsproblemen har man i flera fall kunnat bemästra med hjälp av speciella legeringar av rostfritt stål samt korrosionsinhibitorer. En prototyp till smältvärmelager avsedda för hemmabruk – utjämning av belastningen på elnätet vid eluppvärmning – har genomgått omfattande långtidsförsök och säkerhetstest.¹ Den har ett elektriskt motståndselement i centrum av en behållare av rostfritt stål. Denna inre behållare är omgiven av ett yttre kärl enligt principen termosflaska. Värmeöverföringen regleras med vätgas i mellanrummet (0-20 torr). Regleringen av värmeflödet genom detta mellanrum sköts på ett elegant sätt med hjälp av zirkoniumhydrid (ZrH₂). Den kan temperaturregleras och frigöra vätgas till önskat tryck.

Klorider – Komponenterna är i regel billiga med smältvärmes 200-300 J/g (600-900 J/cm³).

Karbonater – Smältvärme ofta 300 J/g (800 J/cm³). Vid högre temperatur blir den termiska sönderdelningen av karbonatet till oxid och koldioxid betydande. Reaktionen som ofta är reversibel kan ge betydande jämviktstryck av koldioxid.

Oxider och hydroxider – Av oxiderna är det i första hand B₂O₃ som kommit ifråga (smältpunkt 450°C, smältvärme 1380 J/g). Alkalihydroxiderna och deras blandningar är speciellt intressanta eftersom de går att lagra i en mjukjärnsbehållare om korrosionsinhibitorer finns närvarande. LiOH har ett smältvärme på hela 874 J/g när det smälter vid 450°C. Densiteten på detta material är dock relativt låg och den volumetriska lagringstätheten stannar vid ungefär 1200 J/cm³. För NaOH är värdet 160 J/g (318°C). Natriumhydroxid har dessutom en omvandling i fast fas vid 295°C.

Det är viktigt att vatten och luft hålls borta då utspädningsvärmes är stort. Reaktion med CO₂ (från luften) leder till att karbonat faller ut.

1 J. Schröder (N.V. Philips Gloeilampenfabrieken, Netherlands).

Sulfater – Dessa substanser har relativt låga smältvärmen, 200 J/g. Det har rapporterats att sulfidbildning kan vara ett problem när metallbehållare används, men att närvaro av oxiderande atmosfär kan förhindra dylika reaktioner. En svensk forskargrupp har specialiserat sig på sulfatsmältors egenskaper (Professor Arnold Lunden, CTH).

Nitrater – Även nitrater används för smältvärmelagring vid låg temperatur. Natriumnitrat har t.ex. tidigare nämnts i texten. Stabiliteten hos nitraterna vid långtidsanvändning kan utgöra ett frågetecken i vissa fall.

Inkapsling av lagringsmaterialen

Makro- och mikroinkapsling – Inkapsling av lagringsmediet är givetvis betydelsefull i en tillämpning. Speciell betydelse får detta vid smältvärmelagring då lagringsmediet som regel ej kan transporteras runt i en extern värmeväxlarkrets. Värmeväxlarna måste integreras med lagringsmediet, vilket kan utföras på sätt som tidigare diskuterats (se sid. 83). Frånsett värmeväxlingen kan sättet att inkapsla lagringsmediet vara betingat av andra orsaker. Man brukar härvid skilja på makro- och mikroinkapsling. Med mikroinkapsling avser man att öka kontakten mellan systemets olika komponenter varvid enheter i millimeterstorlek används. För större enheter talar man följaktligen om makroinkapsling.

Mikroinkapsling har använts som metod att upphäva den negativa effekten av fassparation i inkongruenta smältvärmesystem. Genom att enheterna är extremt små förkortas diffusionsväglängden varvid en högre grad av reversibilitet ernås. Framför allt Glaubersaltsystemet har här undersökts. I detta system påskyndas, genom mikroinkapsling, reaktionen mellan vattenfritt Na_2SO_4 och lösning (se sid. 91).

Inkapsling i mindre enheter kan också komma i fråga för att kemiskt isolera lagringsmediet och skydda det för ogynnsamma reaktioner med yttre reagens. Det kan också vara fråga om att överföra lagringsmediet i en tekniskt lättare hanterbar form. Man

bör dock observera att inkapslingen kan skapa oönskade förändringar i egenskaperna hos fasomvandlingsmediet. Tendensen till underkyllning kan t.ex. öka i de små aggregat som kommer i fråga vid mikroinkapsling.

Viktiga faktorer som måste beaktas vid inkapslingen är förutom värmeöverföringen kompatibiliteten mellan lagringsmedium och kapslingsmateriel och volymens förändringar vid smältning/stelning.

Metall eller plast som kapslingsmateriel – För inkapsling av högtemperatursmältor kommer i stort endast metalliska konstruktionsmateriel i fråga. Keramik förekommer i undantagsfall. En rik erfarenhet av olika metallmateriales korrosionsbeständighet mot saltsmältor har samlats vid den forskning som ägt rum inom kärnkraftsprogrammen i USA (se t.ex. Bramlette)¹. Speciellt vid mycket höga temperaturer (> 700°C) blir materialvalet kritiskt, då endast speciella legeringar synes ge acceptabelt korrosionsmestånd.

Lågtemperaturmateriel som salhydrater och organiska substanser kan ibland lagras i enkla bleckburkar. Det uppges t.ex. vara möjligt att lagra ett så pass korrosivt medium som kalciumkloridhexahydrat på detta sätt om syre hålls borta. (Burkarna evakueras i samband med fyllningen.) Vissa aromatiska kolväten (t.ex. naftalen) och organiska syror (t.ex. stearinsyra) angriper många vanliga metallmateriel. Paraffiner går dock att lagra i enkla plåtbehållare.

Plaster är kanske de mest intressanta kapslingsmaterialet för lågtemperatursmältvärme-lagring. De har dock många svagheter. Vatten diffunderar genom flertalet plaster. Speciellt vid användning av salhydrater kan detta orsaka koncentrationsförändringar under långvarig lagring och menligt inverka på lagringsförmågan. Organiska lagringsmedier har i många fall en tendens att lösa plaster eller på annat sätt reagera med dem. De vill gärna svettas ut genom plasten under långtidslagring. Behållare av polyeten och polypropylen förändras vid lagring av paraffiner så att de spricker sönder (stress-cracking).

1 T.T. Bramlette, R.M. Green, J.J. Bartel, D.K. Ottesen, C.T. Schafer och T.D. Brumleve: »Survey of High Temperature Thermal Energy Storage», Rep. SAND 75-8063, Sandia Laboratories, Livermore, California, March 1976.

Volymförändringarna vid smältning/stelning ställer speciella krav på kapslingen. Kapslingsmaterialet måste vara flexibelt eller av en sådan hållfasthet att det kan ta upp volymväxlingarna. Speciellt vid mikroinkapsling tenderar oorganiska salter att kristallisera på ett sådant sätt att de skarpa kristallkanterna skär sönder kapslingsmaterialet.

Prefabricerade byggelement med smältvärmelagring – Genom inkapsling av lagringsmediet i prefabricerade byggelement avser man att förbilliga installationen av värmelager för husklimatisering. Lagren kan också utseendemässigt göras mer tilltalande. Att utforma värmelager som hela väggar, golv, tak etc. öppnar speciellt intressanta perspektiv för passiva solvärmesystem.

En möjlighet att på makronivå inkapsla lagringsmediet är att skapa stora kaviteter i konstruktionsmaterialet som fylls med lagringsmedium. Byggnadsstenar av cementmateriel med lagringsmedium i plastklädda håligheter har börjat tillverkas. Stenarna kan inom ett temperaturintervall på 2 grader ge värmekapaciteter av storleksordningen 30 J/g,K. Exempel på en kombination som fungerat väl är $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i kaviteter beklädda med glasfiberarmerad polyesterplast och med $\text{BaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ som nukleeringsmedel.¹

Omkring 80% av vikten i en betongblandning utgörs av stenmateriel. I vissa fall är det möjligt att partiellt ersätta detta med smältvärmemedium. Givetvis får detta inte allvarligt försvaga betongens mekaniska egenskaper och ej heller orsaka korrosion av t.ex. armeringsjärn. I betongblandningar av normalt slag synes det vara möjligt att tillföra en viss andel paraffiner. Vinsten i värmelagringsförmåga blir dock liten på grund av det låga smältvärmets per volymsenhet hos paraffinerna. Med speciella bindemedel (av typ polymerer) i betongen har det visat sig möjligt att även inkorporera salthydrater.²

- 1 D. Chahroudi (Suntek Research Ass.): »Thermocrete and Thermotile-Building Components with Isothermal Heat Storage», Proceedings of Second Annual Thermal Energy Storage Contractors Information Exchange Meeting, Sept. 29–30, 1977, Gatlinburg, Tennessee, sid. 147.
- 2 L.E. Kukacka (Brookhaven National Laboratory, Upton, New York 11973): »Encapsulation of Phase Change Materials in Concrete Masonry Construction», ERDA Contract No 19Y-14279V.

KAPITEL V TERMOKEMISKA REAKTIONER

Energikvalitet

Begreppet energikvalitet används för att gradera energins tillgänglighet. Sålunda kan en överföring eller omvandling av energi spontant bara ske från högre till lägre kvalitet. Vid termisk energilagring har kvaliteten ett direkt samband med temperaturen, d.v.s. ju högre temperatur desto högre kvalitet. Ett bibehållande av en hög energikvalitet är därför beroende av att lagret hålls vid en hög temperatur genom termisk isolering. Vid en stor del av vår energikonsumtion, t.ex. vid husuppvärmning underlättar hög kvalitet värmeöverföringen men kommer normalt inte till användning på annat sätt.

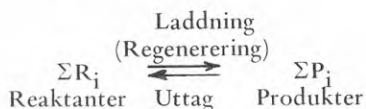
Flertalet energikällor har primärt en mycket hög kvalitet och dess omvandling till lagringsbar energiform av hög kvalitet är därför möjlig. Med solstrålningskoncentrerande system kan man t.ex. erhålla temperaturer på tusentals grader. Energilagring i varmvatten eller stenmagasin vid temperaturer under hundra grader innebär en enorm minskning av kvaliteten.

Vid kemisk lagring kan dock kvaliteten bibehållas även vid en temperatursänkning. Detta gäller där tillbakareaktionen är förhindrad genom reaktionshämning. Reaktionshämning kan inträffa spontant (reaktionen kräver katalysator) eller åstadkommas genom produktseparation. Därvid gäller att den fria energin (G) är högre än vid kemisk jämvikt ($\Delta G > 0$). Den fria energin man på detta sätt har lagrat tillåter att reaktionsvärmets vid behov kan tas tillvara vid en högre temperatur än vid den vid

vilken lagringsmediet förvaras. Den fria energin kan också nyttiggöras för alstring av mekanisk eller elektrisk energi eller för direkt värmepumpning (kemisk värmepump). En annan fördel med kemisk lagring är att lagringstätheten kan vara mycket större än vid termisk lagring.

Principen för energilagring på bas av termokemiska reaktioner

Vid termokemisk energilagring utnyttjar man energi som lagras i den kemiska bindningen genom att bryta bindningar och ersätta dem med andra i en kemisk reaktion. Vid laddning drivs en reversibel reaktion åt ena hållet. Vid värmeuttag går reaktionen åt motsatt håll.



Reaktionen åt höger representerar den endoterma (värmeupptagande) reaktionen och reaktionen åt vänster den exoterma (värmeavgivande).

I speciella system kan laddning och uttag ske vid samma temperatur. Man kan då få karakteristika hos lagringsfunktionen som liknar de som kännetecknar latent värmelagring. Vanligtvis bygger dock laddning/uttag på jämviktskonstantens temperaturberoende och laddning vid högre temperatur än energiuttaget.

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

K: den termodynamiska jämviktskonstanten

ΔH : entalpiändringen vid regenereringen

T: absoluta temperaturen

R: gaskonstanten

Ett lagringsmedium som innehåller ett reversibelt kemisk system kan alltså få högre värmekapacitet än andra material om jämviktsförskjutning äger rum i temperaturin-

tervallen för lagringen. Goldstein räknade på tiomolara lösningar av några kemiska system där jämviktskonstanten var starkt temperaturberoende i området lämpligt för bostadsuppvärmning. Han fann att det skulle vara möjligt att lagra 400 kJ/liter inom ett temperaturintervall på 20°C och alltså nå en genomsnittlig värmekapacitet av 20 J/cm³,K.¹

I det just behandlade användningssättet föreligger hela tiden jämvikt. Flertalet tillämpningar av termokemiska reaktioner baserar sig i stället på möjligheterna att kontrollerat förhindra återreaktionen vid temperatursänkning. Vid reaktioner som kräver katalysatorer kan produkterna lagras tillsammans och bringas att reagera i en reaktor som innehåller katalysatorn. Med fler än en produkt P₁ finns möjlighet att separera dessa och lagra dem var för sig för att sammanföra dem när den lagrade energin önskas åter.

Reaktanter och produkter kan lagras vid omgivningens temperatur. Lagret behöver då inte värmeisoleras och något värmeläckage från lagret förekommer inte. Dess energiinnehåll påverkas därmed inte av lagringsperiodens längd.

När kemiska bindningar bryts och ersätts med andra kan mycket stora värmemängder omsättas. Lagringstätheten vid kemisk lagring kan följdaktligen typiskt bli åtminstone en tiopotens högre än de man normalt når med sensibel eller latent värmelagring. Den kan vara så hög att lång transport av lagrat värme till konsumtionsstället blir ekonomiskt tilltalande.

Kombinationen av hög lagringstäthet och (möjlighet till) långtidslagring utan värmeförluster är viktiga karakteristika hos ett lager som gör kemisk lagring av värme till ett mycket lockande alternativ. Metoden är dock i stora stycken oprövad men intensivt forsknings- och utvecklingsarbete pågår på många håll.

Man kan skilja på tre olika sätt att nyttja termokemiska reaktioner för lagring av värmeenergi

1. termokemisk värmelagring

1 M. Goldstein: »Some Physical Chemical Aspects of Heat Storage», U.N. Conf. on New Sources of Energy, paper S/7. Rome 1961.

2. kemisk värmepump
3. kemiskt värmerör.

Verkningsättet är mycket likartat i de tre fallen och uppdelningen är framför allt motiverad av tillämpningsområdet. Som benämningen antyder dominerar vid termokemisk värmelagring lagringsfunktionen medan transporten av värme är viktigast i fallet kemiskt värmerör. I den kemiska värmepumpen är systemet utformat med två kopplade reaktioner och replierar på en värmesänka.

Nedan följer en beskrivning av de olika tillämpningarna jämte diskussion av några kemiska system som kan användas i respektive tillämpning.

Termokemisk lagring

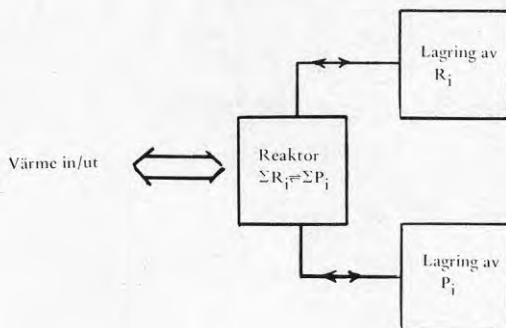
Principen för den termokemiska energilagringen illustreras av figur 46. Systemet är där utformat med en enda reaktor för laddning och uttag men skilda reaktorer för de två funktionerna kan i vissa fall ge fördelar. Under lagring förhindras återreaktionen vanligtvis genom att produkterna hålls separerade. I andra fall reagerar de endast i närvaro av katalysatorer och kan lagras tillsammans.

Termodynamiska villkor – Det värme, q , som man normalt tillgodogör sig vid en kemisk process är ändringen i entalpi ΔH . Nu gäller att

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S$$

varvid normalt ΔH och ΔS (entropiändringen) är relativt oberoende av temperaturen, medan ΔG är starkt temperaturberoende. Drivkraften för en kemisk reaktion utgöres av värdet på ΔG . Endast om $\Delta G < 0$ kan reaktionen $\Sigma R_i \rightleftharpoons \Sigma P_i$ drivas åt höger.

Beteckningen vändtemperatur har föreslagits på den temperatur där $\Delta G = 0$ vid visst



Figur 46

Reaktanterna, R_i , lagras i regel tillsammans (ofta finns endast en reaktant). Produkterna, P_i , kan lagras tillsammans om reaktionshämning föreligger och reaktionen kräver katalysatorer. I andra fall separeras de och lagras var för sig.

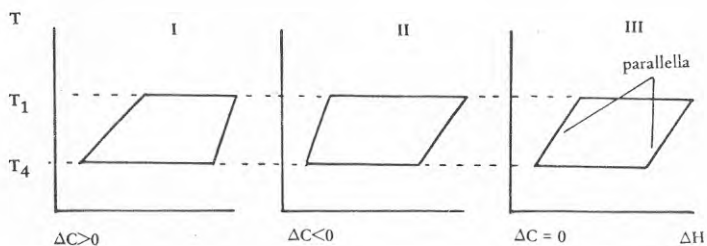
tryck, normalt vid partialtrycken = 1 atm. Vändtemperaturen $T^* = \Delta H^{\circ} / \Delta S^{\circ}$ ger alltså en uppfattning om vilken temperatur som krävs för laddning av ett system och kan ge vägledning för grovsortering av system lämpliga i anslutning till en specifik värmekälla och för ett visst behov.¹

Då reaktioner med stora ΔH är önskvärda ur energilagringssynpunkt, måste man även kräva stora ΔS för att undvika orimliga laddningstemperaturer.

Reversibla reaktioner som helt sker i det kondenserade tillståndet har sällan ΔS° -värden överstigande 100 J/mol,K. Dissociationsreaktioner där gaser bildas kan ge betydligt högre ΔS° -värden (200 J/K,mol bildad gas är inte ovanliga). Av denna anledning är det fördelaktigare ju fler mol gasformiga produkter som bildas per volymenhet sönderdelad reaktant. Således ger t.ex. sönderdelning av ammoniumvätesulfat, enligt $\text{NH}_4\text{HSO}_4 \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_3$, $\Delta S^{\circ} \sim 450$ J/mol,K.

Figur 47 illustrerar, i form av temperatur-entalpidiagram, energiomsättningen för typiska lagringscyklar.

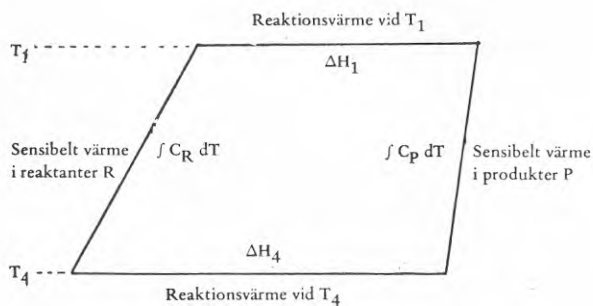
1 index $^{\circ}$ på de termodynamiska storheterna anger värdena vid standardtillståndet för ingående ämnen, d.v.s. för gaser vid 1 atm tryck och för kondenserade ämnen de rena ämnena. För entropin och entalpin avses också värdena vid 25°C.



Mindre energi frigörs vid nedkylning av produkter än som åtgår för uppvärmning av reaktanter – allt värme som frigörs kan absorberas i en motströms värmeväxlare

All värme som frigörs vid kylningen kan ej absorberas vid uppvärmningsprocessen – värme måste kylas bort från värmeväxlaren

Värme som frigörs vid nedkylning och åtgår för uppvärmning motsvarar exakt varandra – Kan ge Carnotverkningsgrad



$$\Delta C = C_R - C_P \text{ (Skillnad i spec. värme mellan reaktanter R och produkter P)}$$

Figur 47

Energiomsättningen i typiska lagringscykler representerade som temperatur-entalpidiagram.

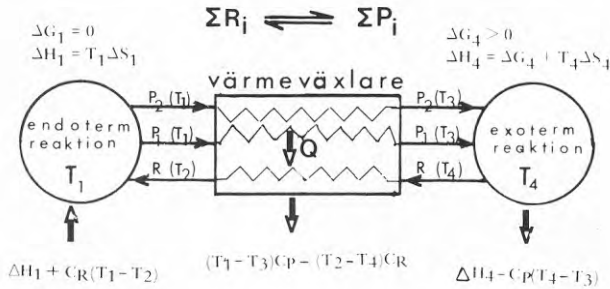
Om temperaturen i reaktorn vid laddningen skiljer sig starkt från lagringstemperaturen representerar det sensibla värmets som åtgår betydande värmemängder. För att nå goda verkningsgrader i energilagringen är det därför lämpligt att genomföra effektiv värmeväxling mellan reaktanter och produkter i en motströms värmeväxlare, figur 48.

Regenerering antas ske vid en temperatur T_1 med $\Delta G = 0$ genom inmatning av värme motsvarande $q = T_1 \Delta S_1$. För det fall då reaktanter och produkter har samma värmekapacitet, d.v.s. $\Delta C = 0$, blir ΔH och ΔS temperaturoberoende. Ett sådant system kan ge maximal verkningsgrad för omvandlingen av värme till organiserad energi (ΔG) och alltså nå Carnotverkningsgraden $\Delta G/q = (T_1 - T_4)/T_1$.

Vid energilagring för kraftproduktion är det viktigt att ha ett högt värde på ΔG och att verkningsgraden enligt ovan är hög. Återreaktionen kan idealt utföras så att den lagrade organiserade energin, $\Delta G = \Delta H(T_1 - T_4)/T_1$, direkt blir tillgänglig som elektricitet eller mekanisk energi utan värme som mellansteg. Genom att låta återföreningen ske i en bränslecell kan den lagrade organiserade energin matas ut som elektricitet. När produkterna är gaser kan den göras tillgänglig som mekanisk energi genom att gasernas tryckvolymarbete åtminstone delvis nyttiggöres i en turbin. Normalt spänner dock trycket över så många tiopotenser att praktiska svårigheter föreligger att ta till vara mer än en bråkdel på detta sätt. Vanligtvis tänker man sig att utnyttja reaktionsvärmets för drift av en värmemaskin. (Höga ΔG -värden möjliggör höga temperaturer vid energiuttag.)

Lagring av reaktionsprodukter – För bedömning av ett systems lagringsförmåga måste eventuell energikonsumtion associerad med att bringa produkterna i lagringsbar form räknas in i balansen. Baseras systemet på produktseparation måste energin som åtgår för separationsprocessen beaktas. Avskiljning av en substans som gas där övriga komponenter föreligger kondenserade är därvid speciellt viktig. För att lagring av gaser inte skall bli alltför volymskrävande måste de lagras vid högt tryck, kondenseras eller bindas på något annat sätt. Är gasen en konstituent i atmosfären (exempelvis O_2 eller H_2O) kan dock i vissa fall atmosfären själv utnyttjas för lagring.

För flera gaser måste man dock tillgripa kondensation. Om kondensationen sker genom kompression måste arbete tillföras. Kondensationsvärmnet kan då återföras till processen. Om kondensationen åstadkommes genom temperatursänkning hos gasen



$$\Delta H_4 = \Delta G_4 + T_4 \Delta S_4$$

lagrad energi lagrad energi organiserad energi (=arbete)

$$\begin{cases} \Delta H_4 = \Delta H_1 + \Delta C(T_1 - T_4) \\ \Delta S_4 = \Delta S_1 + \Delta C \ln(T_4/T_1) \\ \Delta C = C_p - C_R \end{cases}$$

$$\eta = \frac{\Delta G_4}{\Delta H_1 + C_R(T_1 - T_2)}$$

$$\Delta C \geq 0 \Rightarrow T_3 = T_4$$

$$\Delta C \leq 0 \Rightarrow T_1 = T_2$$

$$\Delta C = 0 \Rightarrow \Delta H, \Delta S \text{ temperaturoberoende}$$

$$\text{och } \eta = \eta_{\max} = \frac{T_1 - T_4}{T_1} \quad \text{Carnotverkningsgraden}$$

$$\Delta H = \Delta H \left(\frac{T_1 - T_4}{T_1} \right) + T_4 \Delta S$$

lagrad energi lagrad energi organiserad energi (=arbete)

Figur 48

Termokemisk cykel med ideal värmeväxling där systemet regenereras vid vändtemperaturen T_1 . Vid system som kräver att produkterna hålls separerade kan värmeväxlingen bli komplicerad vilket antyds i figuren. Värmekapaciteterna har antagits vara temperaturoberoende.

förloras kondensationsvärmets för processen. Förångningen av den lagrade kondenserade gasen vid värmelagring kräver emellertid avsevärt lägre temperatur än vad den termiska reaktionen i högtemperaturbehållaren ger. Det är således i många fall möjligt att nyttja spillvärme, markvärme etc. för återvinning av förlorat kondensationsvärme. Om gstrycket sjunker vid kondensationen får man emellertid också en minskning i fria energin, vilket betyder att man förlorar möjligheten att utnyttja reaktionsvärmets vid samma höga temperatur som vid laddning.

Flertalet vätskor har approximativt samma ångbildningsentropi när de kokar vid 1 atm, kokpunkt T_b [K]. Ett approximativt värde på ångbildningsvärmets, ΔH_{vap} kan därför fås genom applikation av Troutons regel:

$$\Delta H_{\text{vap}} = 92 T_b \quad [\text{J/mol}]$$

Nernst–Binghams formel är en annan liknande approximation

$$\Delta H_{\text{vap}} = 71 + 0,046 T_b$$

Sanna värden avviker ringa från värden beräknade med dessa formler även om starka vätebindningar förekommer, t.ex. ammoniak, alkoholer, vatten. För salter med stark jonkaraktär, exempelvis NaCl, KCl blir dock överensstämmelsen mindre god. Formlerna visar att ett högt ångbildningsvärme (på viktsbas) står att erhålla hos substanser som har låg molekylvikt.

Kemisk Värmepump

Princip och Möjligheter – Den kemiska värmepumpen bygger på att ett ämne destilleras mellan två behållare I och II, figur 49. I tank I är ämnet hårdare bundet än i tank II. Vanligtvis är det kemiskt bundet eller absorberat i I medan det i II är kondenserat.

För att ångtrycket, p , av ämnet skall vara detsamma i de två tankarna måste de hållas vid olika temperatur. Man får därmed vid lika ångtryck en varm och en kall tank (I och II).

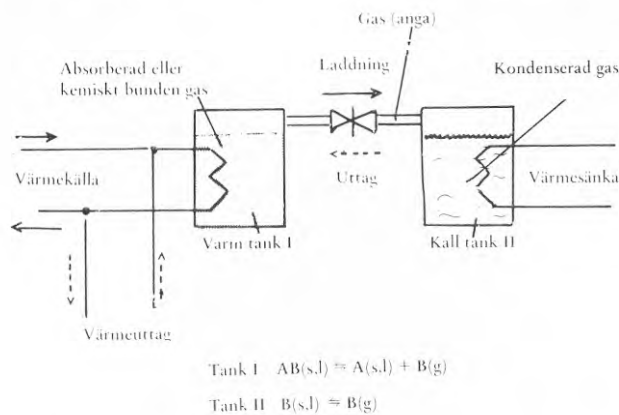
Clausius-Clapeyrons ekvation – Ångtrycket varierar med temperaturen enligt

$$\ln p = -\Delta H^\circ/RT + \Delta S^\circ/R$$

där ΔH° är reaktionsentalpin och ΔS° reaktionsentropin för frisättning av ämnet som gas. Storleken på ΔH° och ΔS° är olika i de två behållarna.

I figur 50 visas hur ångtrycket kan variera för respektive behållare. Jämvikt uppnås när tankarna hålls vid temperaturerna T_1 och T_2 respektive. Höjs temperaturen i tank I över T_1 eller sänks temperaturen på tank II under T_2 destillerar ämnet B från I till II. På motsvarande sätt om temperaturen på tank I sänks under T_1 eller höjs på tank II över T_2 destillerar ämnet åt andra hållet från II till I.

Värmeuppvärmning – För värmeuppvärmning förenar man omväxlande tank I med en vär-

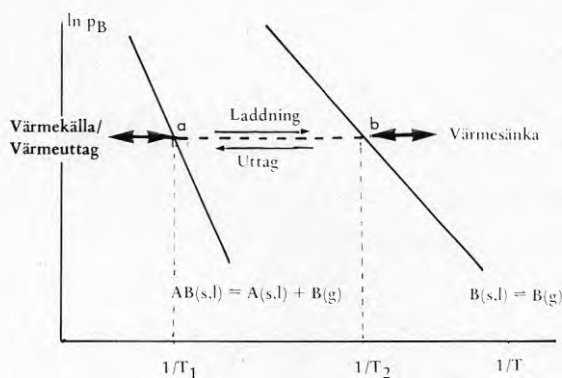


Figur 49

Principen för den kemiska värmeuppvärmningen. Alternativt kan gasen även i tank II vara absorberad eller kemiskt bunden, fast lösare än i tank I.

mekälla och ett värmeuttag medan tank II hela tiden är kopplad till en värmesänka, som har lägre temperatur. Vid lagring kopplas tank I till värmekällan och destillerar över till tank II, där lågtemperaturvärme avges till värmesänkan. När värmesänkan åter tas detta från värmesänkan och avges vid högre temperaturen i tank I, som nu är kopplad för värmeuttag. Observera att värmepumpningen helt kan regleras genom öppning och stängning av ventiler och att inga pumpanordningar, fläktar etc. krävs.

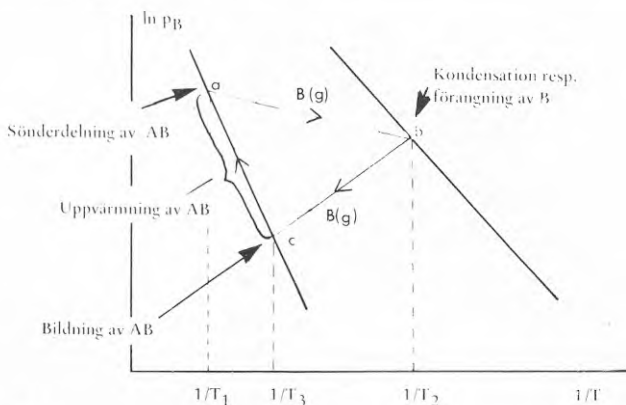
Det destillerande ämnet: kemiskt bundet eller absorberat -- För ett rent ämne i kondenserad form beror ångtrycket endast av temperaturen och är alltså oberoende av den kvantitet gas som vandrat över. Detsamma gäller om ämnet är bundet i en kemisk förening. Föreligger däremot ämnet absorberat (löst) ökar ångtrycket med mängden gas som är absorberad. För ett konstant ångtryck minskar jämviktstemperaturen kontinuerligt (med mängden gas som absorberats). I diagram av det slag som visas i figur 50 kommer de räta linjerna att ha ett läge som beror av sammansättningen och alltså att förändras under destillationen. Laddning och uttag vid en konstant temperatur blir därmed inte rimlig för en värmepump där gasen är absorberad och ej kemiskt bunden. En sådan värmepump arbetar över ett temperaturintervall på det sätt som svavelsyraexemplet visar, figurerna 65 och 66.



Figur 50

Karakteristiska ångtryckskurvor för tank I och II. Om ångtrycket endast beror av temperaturen (och ej av mängden substans som reagerat) kan systemet drivas fram och tillbaks enligt den streckade linjen ovan.

Tryckgradient för masstransport – För att gastransport skall äga rum med tillräckligt hög hastighet behövs givetvis en tryckskillnad mellan tankarna. I praktiken liknar tryckdiagrammet för en kemisk värmepump mer figur 51 än figur 50. Endast i ideala fall kan alltså det lagrade värmets fås tillbaka till 100% vid samma temperatur som när laddning skedde.

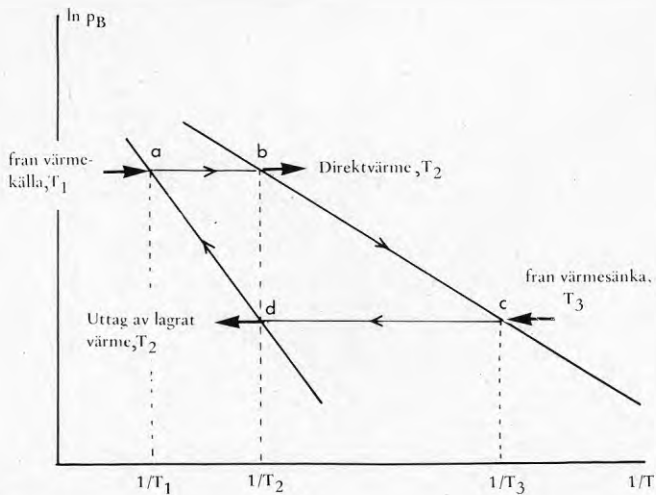


Figur 51

En reaktionscykel som den ofta ter sig i praktiken med betydande tryckgradienter för att uppnå hög reaktionshastighet och masstransport.

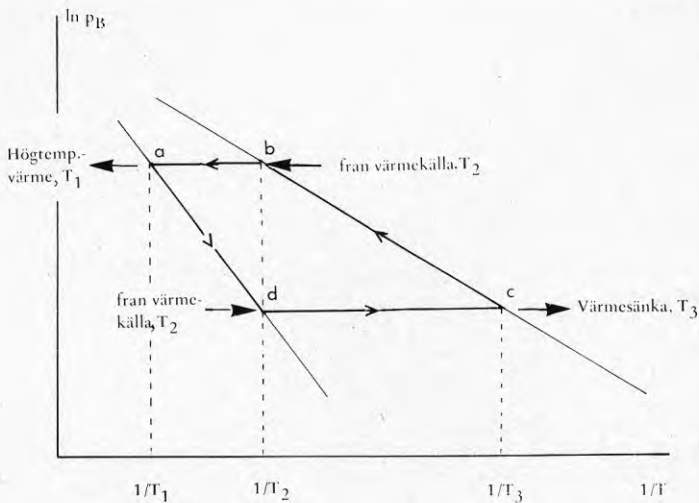
En värmefaktor större än 1 – I vissa fall kan det värme som frigörs i tank II under laddningen utnyttjas. Figur 52 illustrerar detta. Värmekällan ger T_1 men för tillämpningen ifråga är en lägre temperatur T_2 tillräcklig. Med ångtryckskurvor som i figur 52 kan då direktvärme vid T_2 erhållas när gasen destillerar från tank I till II. Lagrat värme kan sedan frigöras vid samma temperatur T_2 genom att ta värmets från en värmesänka med en lägre temperatur T_3 . På detta sätt kan man erhålla värmefaktorer på nära 2, d.v.s. få ut nästan dubbla tillförda värmemängden.

Värmepumpning till högre temperatur än värmekällans – Det är också möjligt att använda den kemiska värmepumpen för att få ut värme som har högre temperatur än värmekällan. I en sådan tillämpning utnyttjas systemet som i figur 53. Laddning sker genom att tillföra värme vid en temperatur T_2 i tank I och bortföra det vid T_3 i tank



Figur 52

Värmepumpning med utnyttjande av direktvärme samt senare pumpning från värmesänka. På detta sätt är det möjligt att nå värmefaktorer på nästan 2.



Figur 53

Högtemperaturvärme ur lågtemperaturvärme.

II. För uttag av högtemperaturvärme förbinds tank II med värmekällan (temperatur T_2) varvid högtemperaturvärme (T_1) frigörs i tank I. Mängden högtemperaturvärme blir approximativt hälften av det från värmekällan kommande värmets.

Värmesänkan – Som värmesänka kommer i första hand luft och mark i fråga. (Det är tänkbart att samhällets stora avloppsnät och distributionsnät för vattenförsörjning kan utnyttjas för koppling till mark och sjövärme.) Utgörs värmesänkan av vatten vinner man stora fördelar vad gäller värmeöverföringen. I många fall kan värmepumpar lokaliseras nära floder och sjöar så att de direkt kan nyttjas. Om spillvärme finns tillgänglig för värmetillförseln till lågtemperaturbehållaren kan detta bidra till att ge speciellt god karakteristik för värmepumpningen.

I vissa fall behöver det ämne som destillerar i värmepumpen inte lagras i någon lågtemperaturbehållare. Det gäller i sådana fall då ämnet finns lättillgängligt på annat sätt. Speciellt gäller detta vatten.

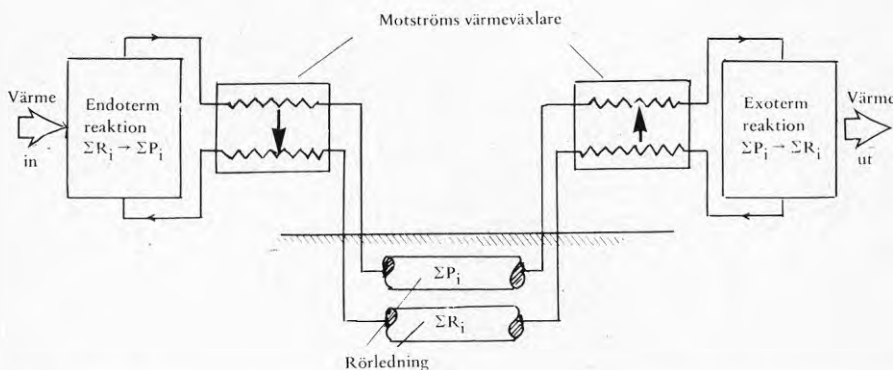
Inget värmeläckage men sensibla värmets kan ge förluster – En kemisk värmepump lämpar sig speciellt väl för långtidslagring av värme. Lagret kan stängas av (med ventiler etc.) och lagringen kan därför ske vid omgivningens temperatur utan förluster. När den lagrade pumpförmågan skall användas måste givetvis det sensibla värmet offras som åtgärd för att värma tank I från omgivningens temperatur till driftstemperaturen. För värmepumpning i anslutning till bostadsuppvärmning kan man grovt räkna med att denna uppvärmning kräver ca 10% av reaktionsvärmets. Detta behöver dock inte innebära en värmeförlust på 10% om det sensibla värmet som frigörs vid avkylningen av tank I kan utnyttjas på något sätt.

Kemiskt Värmerör

I det kemiska värmeröret är anläggningen i första hand utformad för transport av energi. Värmetransporten bygger på en reversibel kemisk reaktion som i den grundläggande utformningen sker i två reaktorer förbundna med transportrör, se figur 60.

I den ena reaktorn vid värmekällan, sker en endoterm reaktion. Vid konsumtionsstället utförs den omvända exoterma reaktionen i den andra reaktorn. Kraftgas och returgas värmväxlas före reaktorerna i motströms värmväxlare. Transportfunktionen liknar i viss mån den som erhålls med det vanliga värmeröret, 2-fasvärmväxlaren, se figur 34. Det kemiska värmeröret ger emellertid fördelen att själva transporten kan ske vid lägre temperatur än i ändpunkterna. I regel väljer man att låta transporten ske i gasfas och kondensationstemperaturen kan därför sätta en undre gräns för temperaturen i rörledningarna. I gynnsamma fall kan man hålla omgivningens temperatur och därmed helt undvika värmeläckage under transporten. Transport över långa avstånd blir därmed rimlig.

Kemiska värmerör utvecklas i första hand för tillämpningar där systemet regenereras i ett centralt värmeverk, t.ex. en kärnreaktor, ett solvärmeverk med central mottagare eller ett konventionellt olje- eller koldrivet kraftvärmeverk. Reaktorn för den exoterma reaktionen finns hos de enskilda konsumenterna med ett rörledningssystem liknande det som i dag förekommer för stadsgas. Lagringsfunktionen är mindre central i den här tillämpningen, men ledningsnätet är ofta så stort att det svarar mot några dagars lagring. För de system som diskuteras, se nedan, blir energitätheten i



Figur 60

Kemiskt värmerör.

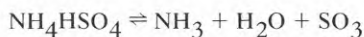
gasen ganska låg, av storleksordningen 10 MJ/m^3 vid 3 atm i ledningarna.

En annan tillämpning är nära nog den omvända med uppsamling av värme i många små reaktorer, t.ex. placerade i foci av ett antal koncentrerande solfångare för avlevering av värmets till en central anläggning, turbin etc.

Termokemiska reaktioner lämpade för direkt värmelagring

Med hjälp av termokemiska data från litteraturen har man sökt välja ut termokemiska reaktioner lämpliga för termokemisk lagring och värmepumpning. Tidigare erfarenheter från utvecklingen av absorptionskylmaskiner har dock visat att begränsningarna ofta är av kinetisk natur och att sådana data endast fragmentariskt är kända för ett system. Även inom rymdprogrammet har man gjort motsvarande erfarenheter i samband med intresset för termisk regenererbara bränsleceller.¹

Som förut nämnts önskar man reaktioner med stora entropiförändringar. Molekyler som ger många molekyler gas vid dissociationsprocessen kan få extremt höga entropiförändringar. Ett sådant system är sönderdelningen av ammoniumvätesulfat med $\Delta S^\circ \sim 450 \text{ J/mol, K}$



Vid sådana system med flera olika gaser kan man vänta svårigheter med produktseparationen.

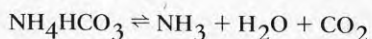
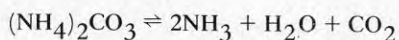
Emellertid har Wentworth och medarbetare visat att det är möjligt att koppla reaktionen ovan till andra reaktioner så att de olika gaserna frigörs vid olika temperaturer.² Ett exempel på hur detta skulle kunna ske för ammoniumvätesulfat och leda till separation av ammoniak och svaveltrioxid är att blanda ammoniumvätesulfatet med cesiumsulfat. Då sker en termisk sönderdelning som ger ammoniak och $\text{Cs}_2\text{S}_2\text{O}_7$ vid 380°C . Pyrosulfatet kan sedan sönderdelas vid högre temperatur, om-

1 American Rocket Society Space Power Systems Conference, The Miramar Hotel, Santa Monica, California, Sept. 27-30, 1960.

2 W.E. Wentworth (University of Houston): »Development of Operational Chemical Cycles for the Storage of Energy», Proceedings of Second Annual Thermal Energy Storage Contractors Information Exchange Meeting, Sept. 29-30, 1977, Gatlinburg, Tennessee, sid. 356.

slagstemperatur 800–900°C, och ge SO₃. Dessa två processer ger då den totala sönderdelningsprocessen ovan, som om den utförts i ett steg har en vändtemperatur på 467°C.

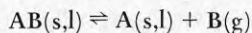
Exempel på andra löftesrika reaktioner är sönderdelning av ammoniumkarbonat och ammoniumbikarbonat med vändtemperaturer på 60 och 80°C respektive.



Reaktionerna synes kunna äga rum helt reversibelt. Vatten och ammoniak kan lätt lagras i vätskeform vid rumstemperatur. Lagringen av koldioxid fordrar däremot högt trycksbehållare. Lagringstätheten blir omkring 0,7 MWh/m³. Härvid förutsätts att förångningsvärmets för gaserna tillförs från lågtemperaturkälla.

Dissociationsreaktioner där endast en gas bildas

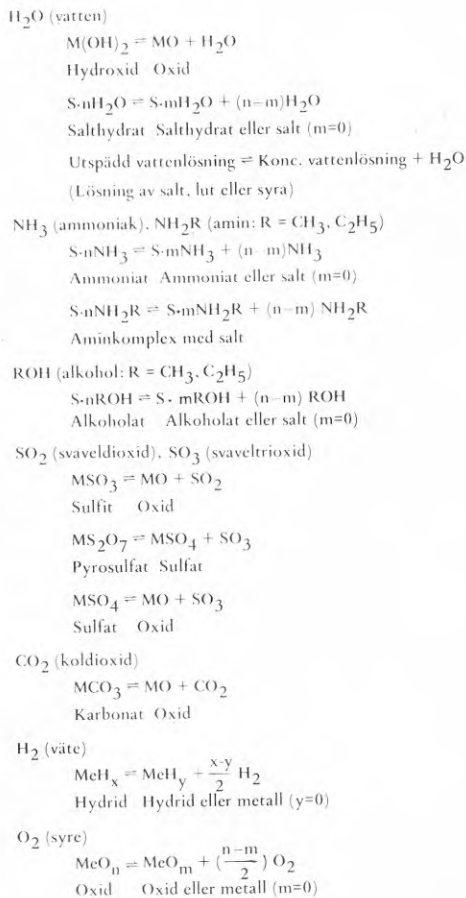
Ett urvalskriterium har varit att söka system där endast en gas bildas för att uppnå enkel separation av produkterna. Reaktionen blir då av typen



och systemet fordrar i princip tre lagringstankar. I praktiken har det dock vanligtvis visat sig fördelaktigt att låta AB(s,l) och A(s,l) ha samma behållare, ofta en del av själva reaktorn medan B(g) destillerar till och från separat tank. Systemet får då en utformning som den kemiska värmepumpen.

Viktiga system av ovanstående slag ges i tabell 9. Även andra gaser än de upptagna i tabellen kan komma i fråga t.ex. Cl₂, NO₂, CO. I reaktionen ovan kan AB och A vara

rena ämnen i fast eller flytande fas. AB och A kan också representera ett absorptionsmedium för B (t.ex. i lösning). Ibland har AB eller A sin smältpunkt så belägen att den faller inom det område där den termokemiska lagringsreaktionen har tillämp-



Tabell 9

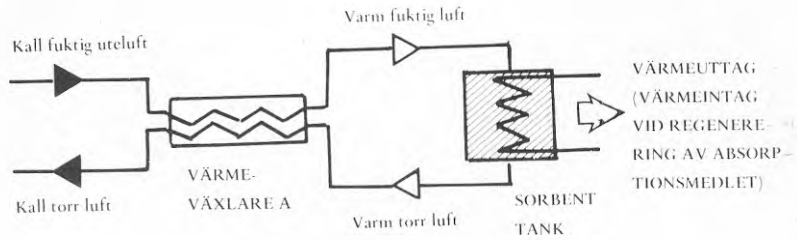
Dissociationsreaktioner av typen $AB(s,l) \rightleftharpoons A(s,l) + B(g)$, som kan finnas användning vid termokemisk energilagring och i den kemiska värmepumpen.

ning. Tekniken får helt olika utformning vid värmeöverföring till fastämne eller till vätska. Med vätska är vanligtvis värmeöverföringen enklare och ibland finns en utvecklad teknologi i kemisk processindustri. Beträffande system arbetande med fast fas finns också betydande erfarenhet från användningen av fasta sorbenter i kylmaskiner.

Vatten som ångfas

Flera reaktioner där vattenånga avspjälkas har egenskaper som gör dem lämpliga för kemisk lagring. Vatten har den klara fördelen att det normalt finns väl tillgängligt från atmosfären, distributionsnät etc. när det behövs för värmeuttag. Detta gör det möjligt att utforma systemen med bara en lagringstank. Anläggningen måste dock utformas så att vattnets höga kondensationsvärme inte förloras i lagringscykeln. Eftersom vattenånga utgör en konstituent i atmosfären utgör lagring enligt principen »torkmedel» en tilltalande möjlighet, figur 61. Vid värmeuttag extraheras då vattenånga från luften. En uttorkning av 1 g vatten ur 1 m³ luft (ungefär en minskning av vattenångtrycket med 1 torr) motsvarar en temperaturhöjning på luften av 2,5°C. Det låga partialtrycket vid lägre lufttemperaturer ger emellertid betydande tekniska svårigheter att tillämpa detta förfarande. Kemisk värmepump med tank II (figur 49) ersatt med en kondensator/evaporator är ett annat sätt att arbeta med bara en tank, figur 62.

Figur 63 illustrerar den stora roll vattnets kondensationsvärme spelar i en termokemisk cykel. Reaktionsvärmets för reaktionen magnesiumhydroxid \rightleftharpoons magnesiumoxid + vattenånga är i stort detsamma vid rumstemperatur som vid 540 K som är en rimlig reaktionstemperatur (det sensibla värmets för reaktant och produkt skiljer sig ringa). Med ideal värmeväxling skulle alltså det sensibla värmets associerat med uppvärmning/avkylning mellan reaktionstemperatur och lagringstemperatur knappast ge några förluster. Lagring av vatten i gasfas vid 300 K är en orimlighet såvida inte vatten i omgivande luft utnyttjas. Måste återreaktionen ske med utgångspunkt från flytande



VÄRMEUTTAG VID TEMPERATUR T_2

$$Q \approx G \cdot \Delta X \cdot \Delta H_{\text{abs}} - G \cdot C_p (1 - \eta_A) (T_2 - T_1)$$

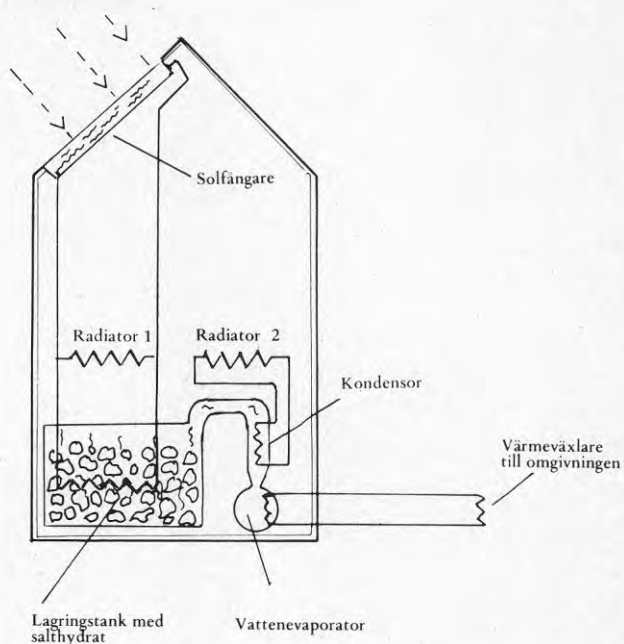
(G = Massflöde luft; ΔX = Skillnad i viktsbråk av vattenånga i luften före och efter sorbent-tanken; ΔH_{abs} = Absorptionsvärme för vattenånga; C_p = Värmekapacitiviteten för luft; η_A = Temperaturverkningsgrad för värmeväxlare A; T_1 = Uteluftens temperatur)

Figur 61

Lagring i torkmedel.

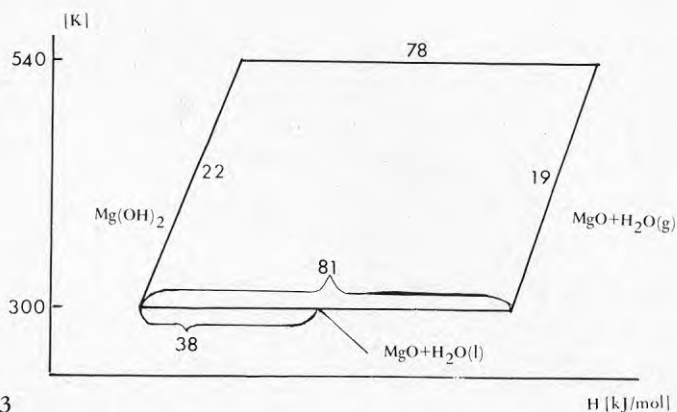
vatten erhålls mindre än hälften av det reaktionsvärme som åtgår för laddning av systemet. Vid laddningsprocessen kan dock i många fall kondensationsvärmets direktutnyttjas och medför då inga direkta förluster. Lägre reaktionstemperatur innebär att kondensationsvärmets relativt sett spelar större roll.

Vattnets höga kondensationsvärme gör å andra sidan system som baseras på vatten i ångfas speciellt tilltalande för kemisk värmepumpning. Det låga ångtryck vid 0°C och frysningen innebär emellertid att man måste ställa stora krav på värmesänkan. Marklager, värme från sjöar eller floder är tänkbara möjligheter medan uteluft omedelbart ger frysproblem, åtminstone i klimat liknande Skandinaviens.



Figur 62

I en kemisk värmepump med vatten som destillerande ämne är det ofta inte nödvändigt att lagra vattnet.



Figur 63

$\text{Mg}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{MgO} + \text{H}_2\text{O}$ med reaktionstemperaturerna 540 och 300 K. Observera den stora roll vattnets kondensationsvärme spelar för en reaktionscykel.

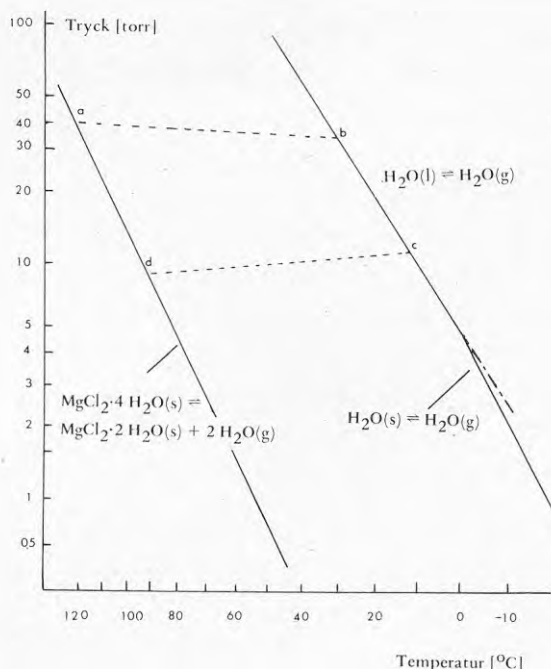
Hydroxider – Salthydrater och vattenlösningar av salter och andra substanser erbjuder gynnsamma system för den kemiska värmepumpen. Även hydroxiderna har karakteristika som kan göra dem lämpliga i den tillämpningen. Hydroxider har emellertid så höga reaktionstemperaturer att direkt termokemisk energilagring utgör ett processalternativ.

Dehydratisering av magnesium- och kalciumhydroxid till resp. oxider sker med vändtemperaturer på omkring 300 och 500°C respektive. Kinetiken för dehydratisering/hydratisering har visat sig bero starkt av materialets kristallstorlek och packningen av lagringsenheten.¹ De stora densitetsskillnaderna mellan hydroxid och oxid har visat sig ge tendens till sönderdelning av materialet till ett fint pulver efter upprepade cykling, som på ett ogynnsamt sätt inverkar på reaktionskinetiken och leder till att pulver lätt förs iväg av gasströmmar och avlagras på olämpliga ställen. Granulering under tillsättning av små mängder oorganiskt bindemedel av typ natriumsilikat löser dock dessa problem. Reaktionen får då mycket snabb kinetik och cyklar snällt.

Hydroxider ger ΔS° -värden på omkring 150 J/mol, K.

Salthydrater – Salthydrater är den andra stora gruppen fasta substanser som kan användas för reversibel absorption av vatten. (De utgörs av ett salt till vilket kristallvatten är bundet.) ΔS° -värdet vid vändtemperaturen är lägre för dessa substanser än för hydroxiderna, ~ 100 J/mol, K. För flertalet salter existerar flera hydrater med olika antal vattenmolekyler anlagrade. Varje par av hydrat har ett bestämt ångtryck vid en viss temperatur. Om ångtrycket hålls konstant kommer saltet att växla från att uppta till att avge kristallvatten beroende på temperaturen, under omvandling till högre eller lägre hydrat, se figur 64. För att ge samma ångtryck som rent vatten behöver hydraterna höjas till en några tiotal till 150 grader högre temperatur. Det är temperaturer som lätt nås med enkla solfångare. På många håll i världen är följaktligen salthydrater under utvärdering för användning som medium i kemiska värmepumpar.

¹ G. Baurle, D. Chung, G. Ervin, J. Guon och T. Springer: »Storage of Solar Energy by Inorganic Oxide/Hydroxides», *Sharing the Sun*, Aug. 15–20. 1976, Winnipeg, Vol. 8, sid. 192.



Figur 64

Exempel på lagring i ett salthydrat – omlagring mellan 4-hydrat och 2-hydrat av magnesiumklorid.

Figur 64 ger ett exempel på ett typiskt system, omlagring av magnesiumklorid mellan två-hydrat och fyra-hydrat.¹ Den vänstra ångtryckskurvan i figur 64 gäller ett magnesiumkloridhydrat medan den högra avser rent vatten. Observera att den senare kurvan har två delar, en för ångtrycket över flytande vatten och en för ångtrycket över is. Systemet har karakteristika som gör det möjligt att även vid laddning få kondensationsvärme vid användbar temperatur. En fullständig cykel på det sätt som diskuterats tidigare i anslutning till figur 52 kan då ge en total värmefaktor på nära 2. Om regenerering av systemet sker vid 120°C kan vatten spontant kondensera vid 30°C, vilket är en tillräckligt hög temperatur för att det skall kunna direktutnytt-

1 L. Greiner (Chemical Energy Specialists): »The Chemical Heat Pump (Hydrated Salt Heat Pump)», Proceedings of Second Annual Thermal Energy Storage Contractors Information Exchange Meeting, Sept. 29–30, 1977, Gatlinburg, Tennessee, sid. 289.

jas för uppvärmning i en bostad, figur 62. Om värmesänkans temperatur är 10°C kan systemet senare vid värmepumpningen ge värme med temperaturer på omkring 95°C .

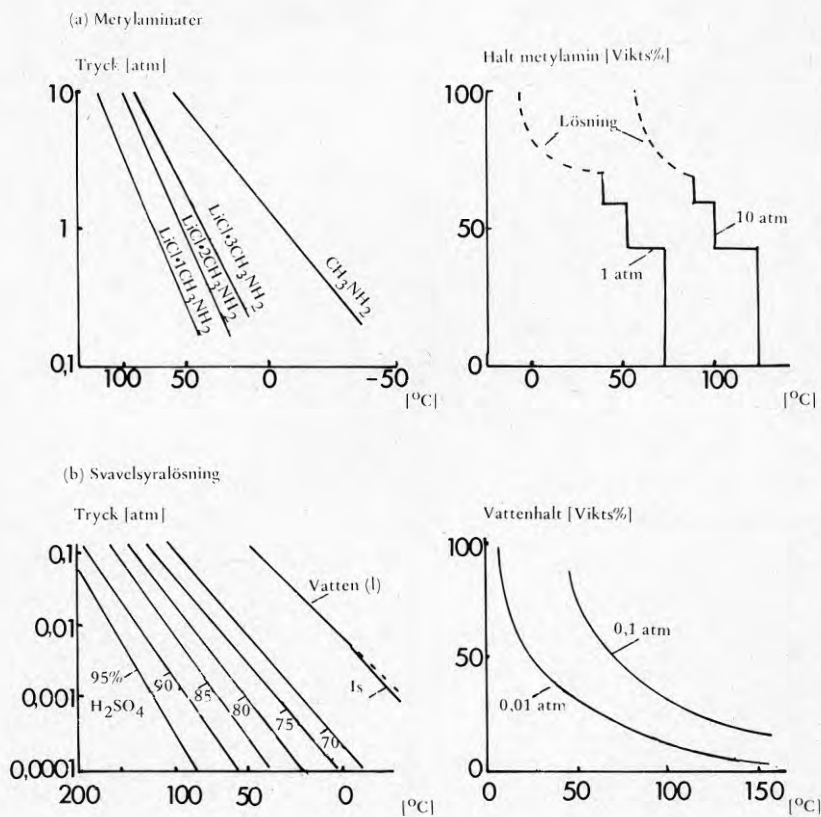
Vattenlösningar. Ångtryckskurvorna för hydroxiderna och hydraterna illustrerar att vatten, om det är bundet som kemisk förening i fast fas får ett konstant ångtryck över föreningen vid en viss temperatur. Detta ångtryck bibehålls så länge föreningen existerar. Står vattnet i stället i jämvikt med en lösning kommer ångtrycket att kontinuerligt variera med mängden vatten i lösningen, figur 65. Detta kan vara en nackdel men vattenlösningar blir ändå intressanta genom den möjlighet till enkel värmeöverföring som de erbjuder.

Lösta ämnen sänker alltid vattenångtrycket mer eller mindre. Således kan en syra, en bas, ett salt eller annan svårflyktig kemikalie vara det upplösta ämnet. Mängden vatten som destillerar över beror på det koncentrationsområde som anläggningen arbetar över. Temperaturintervall och koncentrationsområde följs åt. Kan man tillåta ett stort temperaturområde är det alltså lättare att nå hög lagringstäthet. Även ett område på 20° kan ge lagringstätheter på en fjärdedels MWh/m^3 , se exemplen i tabell 10. Med lämpligt medium och större temperaturområde kan betydligt högre lagringstätheter erhållas, se svavelsyraexemplet, figur 66. Lagringstätheten är givetvis beroende på värmesänkans temperatur, som bestämmer ångtrycket. Detta illustreras av de två kurvorna i figur 66.

Upplöst ämne	Koncentrationsintervall [vikt%]	Lagringstäthet	
		[MJ/kg]	[MWh/m^3]
NaOH	36 - 47	0.65	0.25
KOH	42 - 54	0.57	0.22
H_2SO_4	53 - 64	0.46	0.18
LiBr	49 - 60	0.50	0.21

Tabell 10

Lagringsförmåga vid värmepumpning mellan vattenlösning, som arbetar i intervallet $40-60^{\circ}\text{C}$ och rent vatten vid 20°C . Lagringstätheten är räknad på den mest utspädda lösningen.



Figur 65

Till vänster i figuren visas $\ln p - 1/T$ diagram. Till höger mängd sorberad substans som funktion av temperaturen vid konstant ångtryck.

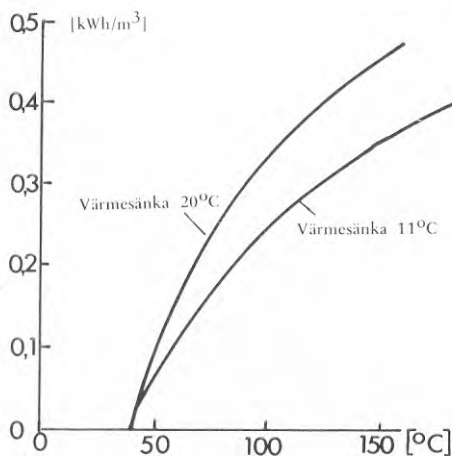
Exempel (a) med metylaminater illustrerar att vid sorption till fast fas definierade kemiska föreningar vanligtvis uppträder varvid mängden sorberad substans varierar trappstegsformat med temperaturen (för ett visst tryck i systemet).

Exempel (b) med svavelsyralösning illustrerar att vid sorption till lösning mängden sorberad substans varierar kontinuerligt med temperaturen.

Svavelsyrasystemet. Svavelsyra är en billig kemikalie. Den är långtidsstabil och teknologin kring den är välkänd. Då svavelsyra tar upp eller avger vatten omsätts stora energimängder och svavelsyrasystemet väntas få användning vid såväl rent termokemisk lagring som vid värmepumpning. Reaktionen som nyttjas kan skrivas:



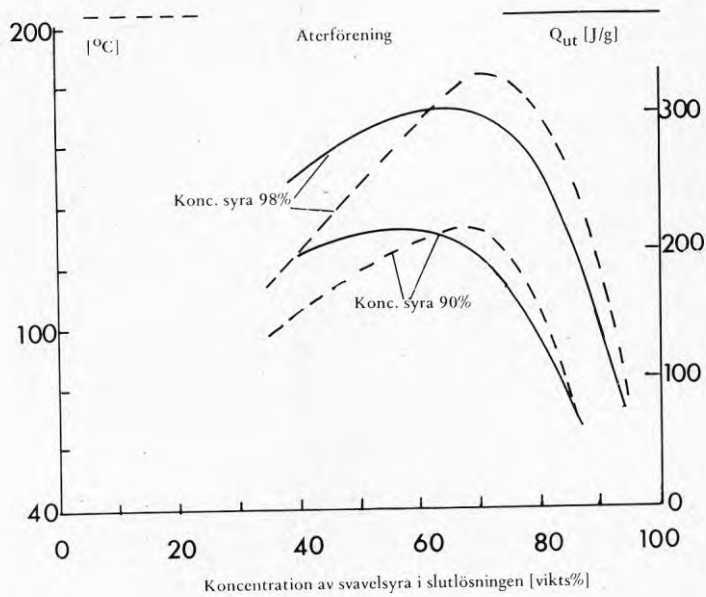
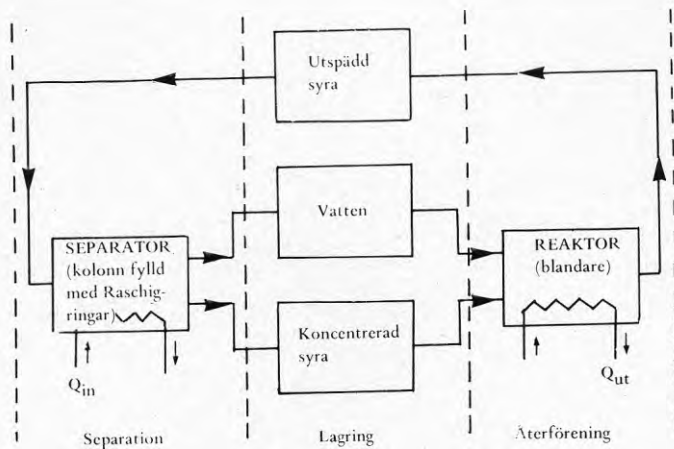
Lagringstätheten räknat på svavelsyra blir givetvis lägre vid lagring än vid pumpning eftersom pumpning även ger vattnets kondensationsvärme. Jämförelsen är oegentlig, eftersom fallet pumpning inte inkluderar värmesänkan utan enbart tar hänsyn till det arbetande systemet. Vid termokemisk energilagring blir det enbart hydratiseringsvärmets man tillgodogör sig. Figur 67 ger ett blockschema för en sådan anläggning och ett diagram över den värmemängd som frigörs vid förening av koncentrerad syra och vatten.¹ Två kurvor visas, en för 90 procentig syra och en för 98 procentig. Den streckade kurvan i figur 67 ger de maximala temperaturer som kan erhållas om blandning sker av koncentrerad syra och vatten, som båda från början har en temperatur av 40°C. Figuren visar att maximal värmeutveckling erhålles om utspäd-



Figur 66

Värmepumpning med svavelsyra i tank I och vatten i tank II (figur 49). Lagringstäthetens beroende av temperaturintervallet med utgångspunkt från 40°C temp. på svavelsyran, och räknat på svavelsyran efter utspädning.

1 D.D. Huxtable och D.R. Poole (Rocket Research Co.): »Thermal Energy Storage by the Sulfuric Acid-Water System», *Sharing the Sun*, Aug. 15–20, 1976, Winnipeg, Vol. 8, sid. 178.



Figur 67

Kemisk värmelagring i H_2SO_4 .

ningen får ske till omkring 70 procentig svavelsyralösning medan högre temperaturer erhålls vid något större utspädning.

För att nå 90 procent syra krävs en regenereringstemperatur på omkring 150°C, medan man måste upp över 200°C för att nå 98 procent. I en god destillationsanläggning följer till en början endast ringa mängd svavelsyra med i ångfasen när svavelsyran koncentreras och vattnet drivs av. Ju mer koncentrerad syran blir desto lägre vattenångstryck och desto mer svavelsyra följer med i ångan. Vid omkring 324°C har ånga och vätskefas samma sammansättning, ungefär 98,3% svavelsyra. En svavelsyra-koncentration av 98% kan lätt uppnås utan att större mängder syra destilleras över. Det uppges att mindre än 0,05% syra destillerar över när en utspädd svavelsyra regenereras till 98% koncentration. För att nå höga syrakoncentrationer tvingas man alltså att acceptera att en viss mängd svavelsyra destillerar över med vattnet. De mängderna blir så betydande att även vattenfasen måste lagras och användas vid återreaktionen. Som ovan framhållits är vatten annars normalt lätt tillgängligt och skulle inte behöva lagras i ett system av detta slag. Till bilden skall alltså också föras ekonomiska skäl och miljöhänsyn.

En anläggning för värmepumpning med svavelsyra har framtagits av Rocket Research Co.¹ Vid laddning destilleras här vatten från syran i en behållare som har en återflödeskolonn med Raschig-ringar. Detta ger effektiv separation av svavelsyran och vatten till en låg kostnad. Mediet är billigt och konstruktionen kan baseras på lagring i stora behållare utan finstruktur. System för husuppvärmning helt baserade på solenergi och med svavelsyra som lagringsmedium anses ekonomiskt rimliga.

System med annan ångfas än vatten

Ammoniak och enkla aminer. Ammoniak och enkla aminer har tilltalande fysikaliskt-kemiska data för användning vid termokemisk värmelagring och i en kemisk värmepump. Trycket blir av storleksordningen flera atmosfärer, vilket underlättar mass-

1 E.C. Clark (Rocket Research Co): »Sulfuric Acid/Water Intergrated Chemical Energy Storage System», Proceedings of Second Annual Thermal Energy Storage Contractors Information Exchange Meeting, Sept. 29–30, 1977, Gatlinburg, Tennessee, sid. 346.

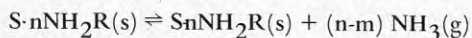
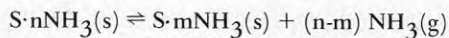
Tabell 11

Kritiska data för några av de gaser $B(g)$ som diskuteras i anslutning till reaktionen $AB(s,l) \rightleftharpoons A(s,l) + B(g)$, jämför tabell 9.

Ämne	Kritiska data	
	Tryck [atm]	Temperatur [°C]
Vatten	218	374
Koldioxid	73	31
Ammoniak	113	131
Syre	50	- 118
Väte	15	- 241
Metylamin	72	155
Metanol	79	240
Svaveldioxid	78	157
Etanol	63	243

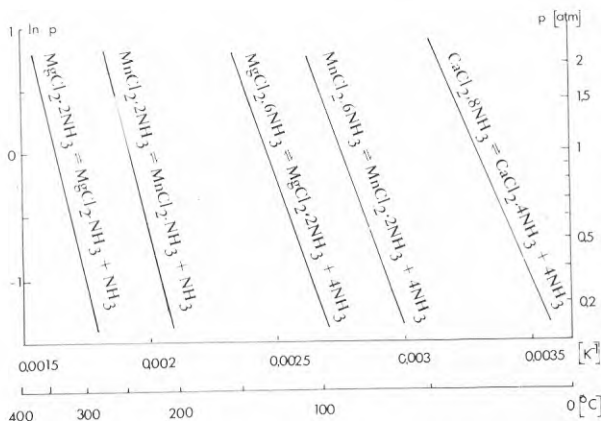
transporten. Aminerna har den fördelen att de lättare kondenseras och att trycket i systemen blir lägre. Även med ammoniak är det dock möjligt att arbeta med kondenserad fas (kritiska konstanter, se tabell 11). Ett observandum vad gäller ammoniak och aminer är deras toxicitet som kan begränsa användningsområdet.

Det finns en rik erfarenhet av ammoniak och metylamin som arbetande medium i absorptionskylmaskiner. Såväl absorption till flytande som fas sorbent har dävid studerats i detalj. Speciellt gäller detta systemet vatten–ammoniak. Sönderdelningen av ammoniat (kallas även ammoniakat) eller motsvarande komplex mellan organisk amin och salt är en reaktion lämpad både för värmepumpning och termokemisk lagring.



Dessa reaktioner har entropivärden på omkring 100 J/K, mol NH_3 .

Några ammoniater som cyklar väl visas i figur 68. Det är alltså möjligt att kombinera olika par av dessa salter för att få önskad karakteristik på en värmepump. I figur 65 visas några data för ett metylaminat.



Figur 68

Termokemisk lagring med utnyttjande av ammoniater.¹

Alkoholater -- Även alkoholer bildar komplex med oorganiska salter på motsvarande sätt som vatten och ammoniak. De undersöks för tillämpning i den kemiska värmepumpen med tanke på fördelen att kunna ha lägre temperatur på värmesänkan än vad som är möjligt med vatten. Ångtrycket över metanol är fortfarande 8 torr vid -10°C .

Svaveloxider -- Sulfit, pyrosulfater och sulfater kan tänkas få användning vid lagring av högttemperaturvärme. Sulfiterna kan ge upp mot 200 J/mol,K vid sin sönderdelning. Svaveloxider är visserligen obehagliga substanser men för lagring vid ett kraftverk kan de accepteras, speciellt som de termokemiska systemen skall arbeta helt slutna och utan utsläpp. Många fossileldade kraftverk släpper för övrigt dagligen

¹ F.A. Jaeger (Martin Marietta Co): »Thermochemical Energy Storage Systems», Proceedings of Second Annual Thermal Energy Storage Contractors Information Exchange Meeting, Sept. 29–30, 1977, Gatlinburg, Tennessee, sid. 325.

ut tonvis med svaveloxider. Ett system som diskuterats mer i detalj utgör sönderdelningen av natriumpyrosulfat till sulfid och svaveltrioxid. Vändtemperaturen uppges vara 966 K.¹

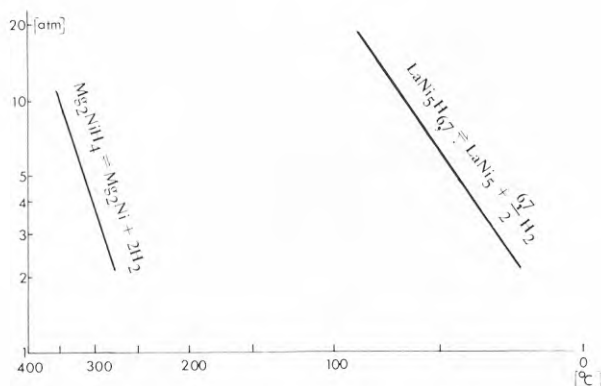
Koldioxid – Metallkarbonater sönderdelas till oxid och vatten med $\Delta S \sim 170$ J/mol,K vid vändtemperaturen. Om koldioxidén skall lagras vid högt tryck eller kondenserad, vilket torde vara de mest gynnsamma processalternativen, måste laddningen ske vid temperaturer som väsentligen överstiger vändtemperaturen (100–200 K högre temperaturer). Flera billiga karbonater (ex.vis NaCO_3 och CaCO_3) kommer då ej längre i fråga genom att temperaturen blir alltför hög. Magnesiumkarbonat och järnkarbonat är dock exempel på substanser som har tillräckligt låg vändtemperatur (360 och 280°C respektive). Koldioxid har ett förhållandevis lågt kondensationsvärme och högt tryck vid rumstemperatur. Små krav kan alltså ställas på en lågtemperaturvärmekälla vid energiuttag.

Väte – Med en förväntad knapphet på fossila bränslen vill många se väte som en naturlig arvtogare. En vätgasekonomi skulle ge fördelen att stora delar av vår nuvarande bränsleteknologi skulle kunna bibehållas. Emellertid blir lagringstätheten för väte låg vid rimliga tryck i lagringsbehållarna. Kryogen lagring av väte i vätskefas kan därför för vissa tillämpningar vara motiverad trots de höga kostnaderna förknippad med sådan lagring. Ett annat alternativ är lagring av väte som metallhydrid. Flera metaller och metalllegeringar har nämligen förmåga att reversibelt binda stora mängder väte.

Intresset för hydrider som grund för termokemisk energilagring är mera sentida men för denna tillämpning finns alltså stor möjlighet att replera på den stora erfarenheten man skapat kring hydrider som medium för vätgaslagring. Man vet att väteutbytet sker snabbt. Därvid spelar vätgasens höga diffusionshastighet en stor roll. ΔS -värden för termisk sönderdelning av hydrider brukar uppgå till omkring 140 J/K.mol H_2 . Termokemisk lagring med hydrider, där vätgasen lagras i stora underjordiska behållare under högt tryck, har föreslagits som en metod att utjämna belastningen hos

1 R.S. Hocket och R.W. Serth: »High Temperature Thermal Energy Storage System, $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ », Proceedings of the 12th Intersociety Energy Conversion Engineering Conference, Washington D.C., Aug. 28, 1977, Vol. 1, sid. 540.

fjärrvärmeverk.¹ Figur 69 visar ett hydridpar som tillsammans kan bilda en kemisk värmepump. Paret är hämtat från undersökningar vid Argonne National Laboratory, Argonne, Ill.²



Figur 69

Ett hydridpar som undersöks med tanke på tillämpning i den kemiska värmepumpen.

Syre – Reversibel termokemisk sönderdelning av oxider ser attraktiv ut som lagringsmetod för värme, åtminstone på papperet. Syret behöver inte lagras då det finns tillgängligt i atmosfären. Reaktionerna ger höga lagringstätheter. Förbränning av kol eller väte är i princip av denna typ men termisk regenerering kräver temperaturer utanför det teknologiskt rimliga, se vidare under »Termokemisk bränsleproduktion». Man känner till flera metalloxider, speciellt peroxider och superoxider, där de termokemiska dissociationsreaktionerna äger rum under 1000°C. Kaliumsuperoxid, KO_2 , natriumperoxid, Na_2O_2 och bariumperoxid BaO_2 har föreslagits som speciellt intressanta³.

Termokemiska reaktioner vilka huvudsakligen har tillämpning i kemiskt värmerör

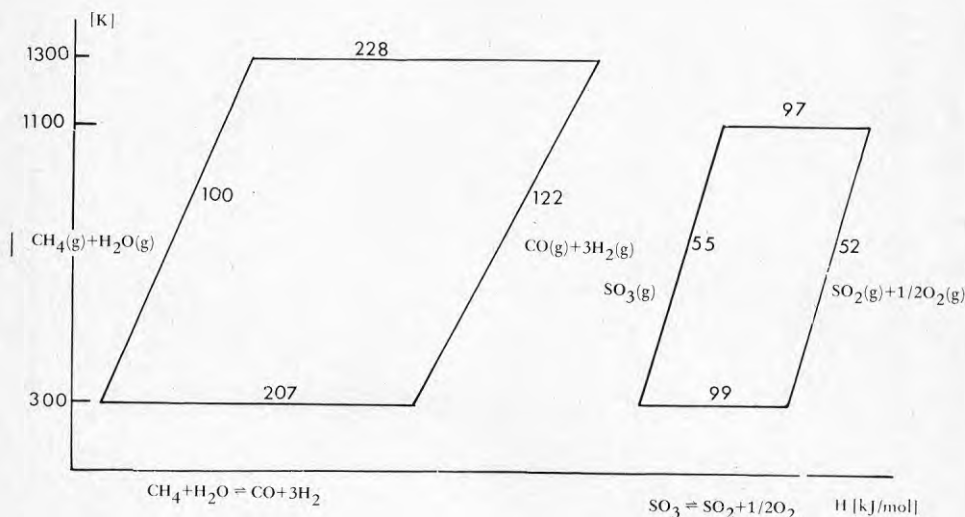
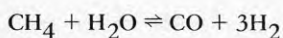
För tillämpning i kemiskt värmerör brukar man skilja mellan högtemperatur- och låg-

1 G. Alefeld: »Energiespeicherung durch Heterogen-Verdampfung I», Waerme 89 (1975) sid. 89.

2 D.M. Gruen och I. Sheft: »Metal Hydride Systems for Solar Energy Storage and Conversion», Proceedings of the Workshop on Solar Energy Storage Subsystems for the Heating and Cooling of Buildings, Charlottesville, Virginia, April 16–18, 1975, sid. 96.

3 J.A. Simmons: »Reversible Oxidation of Metal Oxides for Thermal Energy Storage», Sharing the Sun, Aug. 15–20, 1976. Winnipeg, Vol. 8. sid. 219.

temperatursystem där man med högtemperatursystem menar sådana baserade på en endoterm reaktion som sker vid en temperatur på omkring 1000 K medan lågtemperatursystemen arbetar vid 500–600 K eller lägre. Den högre temperaturen är den man räknar med kunna hålla i en gaskyld kärnkraftsreaktor. Högtemperatursystemen är de mest studerade.¹ Man känner således flera lämpliga reaktioner som kan fås att reagera rent utan större problem i form av irreversibla sidoreaktioner. Beräkningar visar att sådana anläggningar skulle kunna vara ekonomiskt lönsamma för distribution inom ett avstånd på några hundra kilometer. Framför allt är två system aktuella, figur 70, dels metan–vattenånga som reagerar till koloxid och väte.

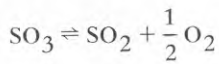


Figur 70

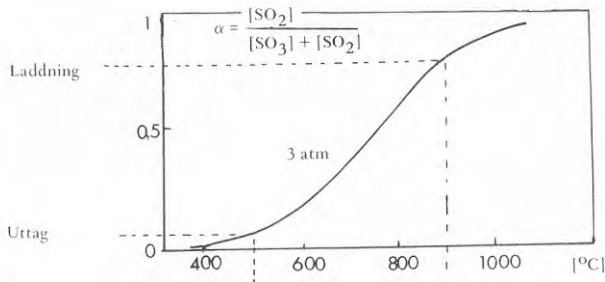
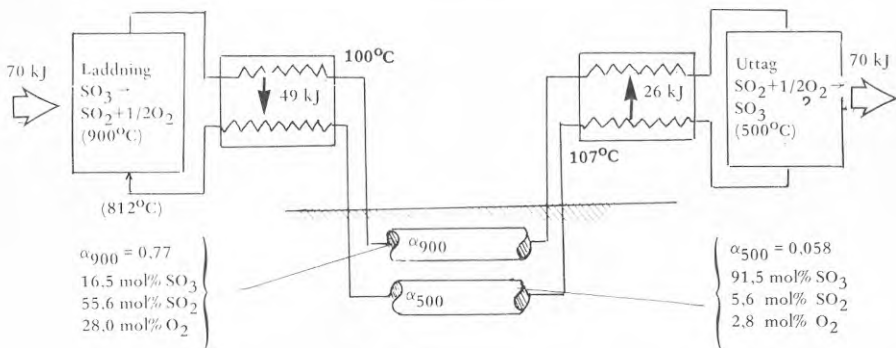
Temperatur-entalpidiagram för systemen $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + 3\text{H}_2$ och $\text{SO}_3 \rightleftharpoons \text{SO}_2 + 1/2 \text{O}_2$ för de i figuren angivna temperaturerna.

1 H. Harder och R. Fisher: »Nuclear Process Heat Programs in Germany», Proceedings of the first National Topical Meeting on Nuclear Process Heat Applications, LA 5795-C, Los Alamos Scientific Laboratory, Los Alamos, Mexico NTIS 147-56, 1974.

dels reduktion av svaveltrioxid till svaveldioxid



Metan-vattensystemet har utretts i detalj bl.a. inom det Europeiska samarbetet för kärnenergiutnyttjande och går under beteckningen Eva-Adam. Systemet svaveltri-



Figur 71

Kemiskt värmerör med systemet $\text{SO}_3 \rightleftharpoons \text{SO}_2 + 1/2 \text{O}_2$ arbetande mellan 900 och 500°C vid totaltrycket 3 atm. Energiflöden för varje mol svavel som pumpas runt.¹

1 Data till figuren har hämtats från: T. Chubb, Solar Energy, 17 (1975) sid. 129.

oxid–svaveldioxid föreslås bl.a. utgöra mediet i värmerör ingående i ett system för kraftproduktion ur solljus. Detta system är också aktuellt för termokemisk värme-lagring .

För lågtemperatur diskuteras cyklohexan i jämvikt med bensen och väte samt metylcyklohexan i jämvikt med toluen och väte. Hitintills har det ej lyckats att göra reaktionerna så rena som för högtemperatursystemen ovan. Å andra sidan har betydligt mer arbete lagts ner på de förra systemen, varför man hyser god förhoppning att kunna nå fram till reaktionsbetingelser som skulle möjliggöra rena reproducerbara reaktioner även för cyklohexan–bensen och metylcyklohexan–toluen. Ett mera extremt lågtemperatursystem är fraktioneringen av en ammoniakvattenlösning till ammoniak och vatten. Till skillnad från systemen ovan arbetar man här delvis i vätskefas. Någon fullständig separation av ammoniak och vatten erhålls inte. Vid upplösningen av ammoniak i vatten frigörs omkring 31 kJ/mol.

Betydelsen av effektiv värmeväxling mellan kraftgas och returgas illustreras för ett system i figur 71. Systemet baseras på dissociationen av svaveltrioxid till svaveldioxid och syre som i exemplet regenereras vid 900°C och avger sitt värme vid 500°C. Eftersom värmekapacitiviteten på svaveltrioxid är större än för blandningen av svaveldioxid och syre blir returgaserna vid ideal värmeväxling något varmare när de lämnar lågtemperaturreaktorn än vad kraftgasen är när den lämnar högtemperaturreaktorn. På grund av att ett visst temperaturfall inte kan undvikas vid gastransporterna behöver dock obalansen i värmekapacitet inte nödvändigtvis leda till ytterligare förluster.

Figur 72 visar dissociationsgraden för några andra system som är aktuella för tillämpning i ett kemiskt värmerör. För alla system utom ammoniak ges temperaturen för dissociation vid totaltrycket 1 atm. Totaltrycket kan givetvis hållas annorlunda och påverkar då relationen mellan omsättning och temperatur. Detta illustreras i jämförelse med figur 71 som ger dissociationsgraden för SO₃ vid ett totaltryck på 3 atm. Som synes blir dissociationskurvan förskjuten mot höger vid högre totaltryck. Am-

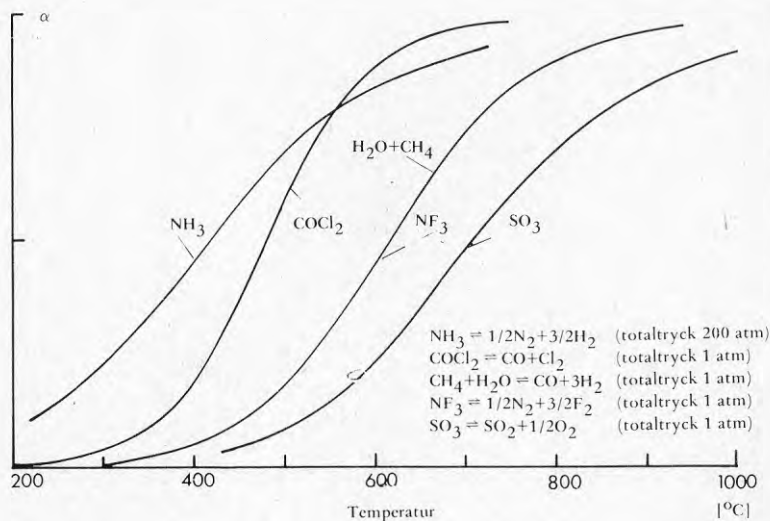
moniaksystemet kräver högre tryck. Teknologin kring denna reaktion är välkänd eftersom den används vid ammoniakproduktion sedan många år (Haberprocessen).

Tabell 12

Jämförelse mellan olika system som kan finna tillämpning i kemiskt värmerör.

Returgas Kraftgas	Fördelar + /Nackdelar
$\text{COCl}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{Cl}_2$	+ Ingen kondensation i isolerade markledning (kondensationstemperatur $+8^\circ\text{C}$ vid 1 atm) + Effektiva katalysatorer kända (ak- rivt kol) (+) Arbetar vid relativt lag temperatur - Kombinationen av giftig och luktfri gas
$\text{SO}_3 \rightleftharpoons \text{SO}_2 + 1/2 \text{O}_2$ (SOLCHEM)	- SO_3 kondenserar/sublimerar vid re- lativt hög temp. ($88^\circ\text{C}/3 \text{ atm}$, $52^\circ\text{C}/1 \text{ atm}$), vilket innebär att led- ningarna måste isoleras + Välutvecklad katalysatorsteknologi från svavelsyraindustrin ($\text{Pt}, \text{V}_2\text{O}_5$) (-) Kräver relativt hög temperatur hos värmekällan (-) SO_3 giftig men den starka lukten ger god varning vid ett ofrivilligt utsläpp - Måste hallas torr för att förhindra korrosion
$\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{NO} + 1/2 \text{O}_2$	- Reaktionerna sker effektivt utan ka- talytator - Hög toxicitet
$\text{NH}_3 \rightleftharpoons 1/2 \text{N}_2 + 3/2 \text{H}_2$	(+) Ammoniak som vätska i returgasled- ningarna - Höga tryck + Välkänd teknologi (Haberprocessen) (+) Mattlig toxicitet
$\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{CO} + 3 \text{H}_2$ (EVA-ADAM)	- Hög temperatur i ledningarna (kraft- gas ~ 200 , returgas $\sim 100^\circ\text{C}$) (-) Nickelkatalysatorer kända, men kol- avskiljningen genom processen $2 \text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{C}$ kan skapa problem (+) Mattlig arbetstemperatur + Lag toxicitet + Ger reducerande atmosfär med ringa korrosionsproblem

En jämförelse mellan några olika system ges i tabell 12, där väsentliga fördelar och nackdelar med respektive system tas upp.



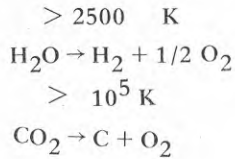
Figur 72

Jämviktsläge α för några reaktioner som kan få användning i kemiskt värmerör.

Termokemisk bränsleproduktion

Med tillräckligt hög temperatur kan man tillverka bränslen termokemiskt. ΔG -termen i uttrycket för ett systems lagringsförmåga, figur 48, kommer vid ett par tusen grader upp till värdet för våra vanliga bränslen. Sönderdelningen av vatten till väte och syre fordrar t.ex. minst 2500 K. För kol-koldioxid är vändtemperaturen 10^5 K.

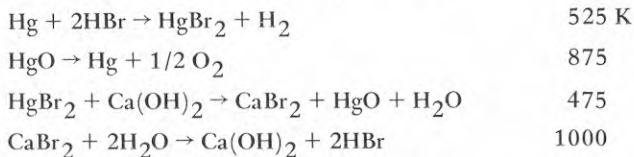
Termokemisk bränsleproduktion



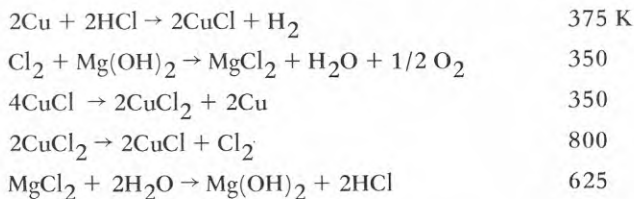
Så höga temperaturer skulle man i och för sig kunna nå vid kärnklyvning eller genom att koncentrera solljus, men det finns inga material till reaktionskärn etc. som stoppar.

Med ett flerstegsförfarande – där de enskilda stegen äger rum vid betydligt mättiligare temperaturer kan man också tillverka bränslen. Speciell uppmärksamhet har ägnats åt att finna en effektiv cykel för väteproduktion. Här har forskning i anslutning till kärnkraftprogrammen spelat en stor roll. En mängd cykler har föreslagits och utretts mer eller mindre i detalj. Från det europeiska atomsamarbetet stammar t.ex. Mark I cykeln som givit utbyten på upp mot 55% av teoretiskt möjliga 85%.¹ Tyvärr innehåller cykeln kvicksilver och bromväte som är otrevliga substanser. Bromväte är dessutom höggradigt korrosivt.

Mark I-cykeln för termokemisk väteproduktion



General Electric har undersökt flera cykler och givit dem fantasifulla namn.² En av dessa är »Beulah» där det mest temperaturkrävande steget endast behöver något över 500°C.

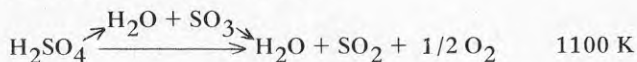


1 G. DeBenedictis och C. Marchetti: »Hydrogen, Key to the Energy Markets», Eurospectra, 9 (1970) sid. 46.

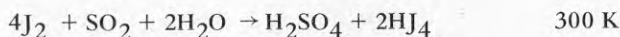
2 R.H. Wentort, Fr. och R.E. Hanneman: »Thermochemical Hydrogen Generation», Science, 185 (1974) sid. 311.

Många cykler har som grund den termiska sönderdelningen av svavelsyra till vatten, svaveldioxid och syrgas.¹

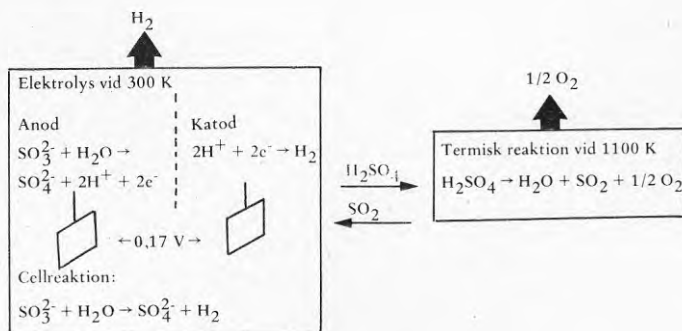
Termisk sönderdelning av svavelsyra



Från svaveldioxid till svavelsyra med väteutveckling $2\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$ kan man komma på olika sätt, dels med termiska metoder dels med elektrokemiska. En termokemisk process är:



Det elektrolytiska sättet, figur 73, är kanske intressantare eftersom det endast kräver 0,17 V (mot 1,23 V för sönderdelning av vatten).



Figur 73

Termokemiskt underlättad elektrolys av vatten.

1 P. O. D. Offenhardt: »Chemical Methods of Storing Thermal Energy», Sharing the Sun, Aug. 15–20, 1976, Winnipeg, Vol. 8, sid. 48.

Termodynamiska cykler för väteproduktion kan vara helt korrekta och i laboratoriet ge höga termiska verkningsgrader som ligger över 50%. I praktiken blir det dock fråga om en kemisk fabrik och verkningsgraden i industriell drift kan bli en helt annan. Relativt ingående kostnadsuppskattningar har gjorts som antyder att priset blir högt.

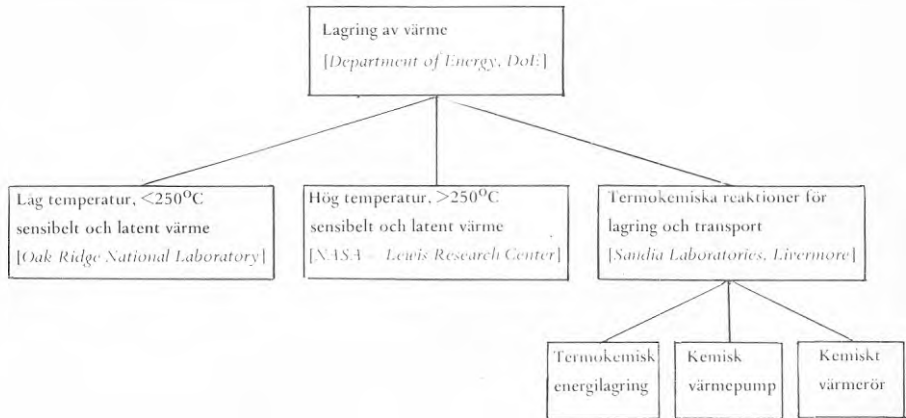
APPENDIX: DET AMERIKANSKA PROGRAMMET FÖR LAGRING AV VÄRME

En överväldigande del av energiforskningen i USA har sedan energikrisen 1973 varit knuten till det 1975 nyskapade federala organet ERDA (Energy Research and Development Administration). Under hösten 1977 bildades Department of Energy (DoE) och kom att innefatta tidigare ERDA.

Den största delen av insatserna har gällt utveckling av metoder att ersätta olja och naturgas med t.ex. kärnenergi, flytande och gasformiga syntetiska bränslen ur kol, oljeskiffrar, tjärsand osv.

ERDA klargjorde dock tidigt den framtida betydelsen av energilagring och då speciellt värmelagring. Framför allt skulle stora lagringsbehov uppstå när de fossila bränslena måste ersättas med andra primärkällor för energi som kärnkraft och sol. Man fann det lämpligt att inte strukturera programmet för forskning och utveckling på energilagringsområdet kring energikällan, mot bakgrund av att lagringsbehov föreligger i många olika sammanhang och med högst varierande energikällor. Man var dock medveten om att en viss energikälla kunde ställa speciella krav på lagringsenheten men ansåg att ett allmänt lagringsprogram bäst skulle främja utvecklingen på området. I programmet framhålls att värmelagring kan bli aktuell i all energiproduktion. Som exempel nämns solenergi, fossila bränslen, elektrisk kraft under lågbelastningsperioder, kärnreaktorer, spillvärme från industrin och kylvärme från kraftverk.

Samordningen av programmet för lagring av värme sköts från DoE i Washington D.C. Programmet är uppdelat i tre områden med skilda ledningsgrupper, figur 74.



Figur 74

Struktureringen hos det amerikanska värmelagringsprogrammet.

Värmelagringsprogrammets budget är drygt 6 milj. dollar per år och fördelas approximativt lika på de tre delprogrammen.

Programmet rymmer såväl kortsiktiga mål (att uppnås före 1985) som mera långsiktiga, 1985–2000. Man avser att stödja hela utvecklingen fram till prototypstadiet. Dock sker bedömning av den ekonomiska bärkraften hos de tekniska lösningarna redan i ett tidigt skede. Utveckling skall ske såväl med tanke på nyinstallation som för äldre installationer.

Nationella laboratorier, forskningsinstitutioner och universitet planeras utföra de grundläggande laboratoriestudierna samt stå för rimlighetsbedömningar av olika tekniska lösningar. De fortsatta uppdragen avses bli lämnade till industriella företag för framtagning av teknologi, produktion och kommersialisering. Projekt initieras genom annonsering av insatsplan med begäran om projektansökningar. Tabellerna 13-15 ger

Tabell 13

Projekt inom programmet lågtemperaturvärmelagring, < 250°C, som sensibelt eller latent värme.

Innehåll	Entreprenör
Akvifär	
fältstudier, värmelagring i en geologiskt begränsad akvifär	Auburn University
fältstudier, kylning i en icke-begränsad akvifär	Texas A&M University
teoretisk modellering	Lawrence Berkeley Laboratory
lagring av vinterkylt vatten för luftkonditionering av Kennedy flygplats sommartid	Desert Reclamation Industries/Dames & Moore
Marklagring	George Washington University
Smältvärmelagring	
inkapsling i byggnadsmaterial	Suntek Research Associates Brookhaven National Laboratory
makroinkapsling-kompabilitet med material i behållare	Dow Chemical Company University of Delaware
lagring i bulk - värmeöverföring med hjälp av olja icke blandbar med smältvärmemediet genom lösningsvärme	Clemson University
nukleeringsproblem vid kristallisationen	Franklin Institute Research Laboratory Desert Research Institute
Fasomvandling i fast tillstånd	
tvärbunden polyeten	Monsanto Research Corporation
allmän översikt	Villanova University
Solregenererade torkmedel för torkning av spannmål etc.	Lockheed Missiles & Space Company
Tillämpningsområden, lämplighet, ekonomi	Argonne National Laboratory TRW Energy Systems Group Rocket Research Corporation Westinghouse Electric Company

Tabell 14

Projekt inom programmet högtemperaturvärmelagring, $> 250^{\circ}\text{C}$, som sensibelt eller latent värme.

Innehåll	Entreprenör
Systemstudier – bedömning av lagringsmetod och behov i en tillämpning	
I anslutning till elkraft	Grumman Aerospace Corp. General Electric Xerox Electrooptical Systems
Process- och spillvärme i järnstal, cellulosa- och cement-industri	Rocket Research Corporation Boeing Engineering and Construction Martin Marietta
Fordonsdrift (anpassning till värmemotor)	Argonne National Laboratory
Utveckling och bedömning av nya lagringsteknologier och komponenter jämte grundläggande studier	
Kärl av förspänt gjutjärn för värmelagring vid högt tryck	Graz University of Technology, Österrike
Sensibelt värme	
Järgöt innehållande kanaler för värmeväxling (t.ex. vid ånggenerering)	Jet Propulsion Laboratory
Underjordisk lagring vid högt tryck speciellt i djupa saltformationer	University of Houston
Lagring i stora stenbäddar	University of Minnesota
Latent värme	
Teoretiska modeller försmältvärmelagring	Institute of Gas Technology University of Houston
Saltsmälta med värmeöverföring enligt principen värmerör (tvafasvärmväxlare)	Naval Research Laboratory
Smältvärmelagring i	
metallflourider	Pennwalt Corporation
metallegeringar	University of Delaware
natriumhydroxid	Comstock & Westcott, Inc.
karbonater	Institute of Gas Technology

förteckningar över projekt och entreprenörer inom de olika subprogrammen. Förteckningarna är ej helt fullständiga men bör ge en god uppfattning om fördelningen av insatserna hösten 1977.

Lågtemperaturvärmelagring, < 250°C, som sensibelt och latent värme

Detta delprogram har ledningsgruppen placerade vid Oak Ridge National Laboratory. Med lågtemperatur menar man lagring under 250°C. Stödet till arbeten med sensibel lagring begränsas till mer avancerade projekt. Tekniken med småskalig lagring i vatten, olja eller sten anses vara väsentligen färdigutvecklad. Anslagen går följdaktligen till undersökning av akvifärer, ytdammar, fluidiserade bäddar och marklager. Säsongslagring i vattenförande marklager (akvifärlagring) av stora kvantiteter varmt eller kallt vatten utgör en huvudaktivitet.

Latent värmelagring anses i sin helhet fortfarande befinna sig i forsknings- och utvecklingsskedet. Olösta problem gäller kostnad, stabilitet, korrosion, värmeöverföring, volymsförändring, underkylning, kompatibilitet med behållare och inkapsling. Hela detta område får följdaktligen stöd. Ett väsentligt inslag i programmet är att ta fram fasomvandlande system för belastningsutjämning vid kraftproduktion och vid klimatisering av byggnader (såväl uppvärmning som kylning). Arbetena på fasomvandlande material gäller dels själva mediet dels inkapslingen. Dygnslagring av solvärme med hjälp av smältvärmemedium inkapslat i byggnadsmaterial rörer speciellt intresse.

Högtemperaturvärmelagring, > 250°C, som sensibelt eller latent värme

Delprogrammet leds från NASA – Lewis Research Center och siktar till tillämpningar i anslutning till elektrisk kraftgenerering samt utnyttjande av processvärme och spillvärme i industrin. Ett annat insatsområde är utvecklingen av värmebatterier för Stirlingmotorn.

Tabell 15

Projekt inom programmet termokemiska reaktioner för lagring och transport av värme.

Innehåll	Entreprenör
Termokemiska reaktioner för långtidslagring av solvärme	
Systemstudier	Rocket Research Corporation Lawrence Berkeley Laboratory Sandia Laboratories
I reaktionssystemen	
SO ₃ /SO ₂	Rocket Research Corporation
NH ₄ HSO ₄ /NH ₃ , H ₂ O, SO ₃	University of Houston
Ca(OH) ₂ /CaO	Atomics International
Kemiskt värmerör	
Öppen krets exv. kolförgasning	Institute of Gas Technology
Sluten krets, högtemperatur	General Electric University of Houston
Sluten krets, lågtemperatur	General Electric
Kemisk värmepump	
Svavelsyra	Rocket Research Corporation
Metanolat	EIC Corporation
Hydrat	Chemical Energy Specialists
Ammoniat	Martin Marietta Corporation University of Houston
Värmeöverföring och kinetik kring termokemiska dissociationsprocesser	Colorado State University Martin Marietta Corporation University of California at Davis

Termokemiska reaktioner för lagring och transport av värme

Detta delprogram leds från Sandia Laboratories, Livermore och omfattade under budgetåret 1977 närmare 20 olika projekt. Programmet är starkt tillämpningsorienterat. Projekten bedöms tidigt beträffande förutsättning att kunna leda till ekono-

miskt bärkraftiga tillämpningar. Endast de som bedöms ha denna potential får finansiellt stöd. Programmet är i begynnelseskedet med undersökning och diskussion av olika termokemiska reaktioner som kan utnyttjas för värmelagring, transport och i kemisk värmepump. Avsikten är att om något år välja ut ett fåtal system för vidareutveckling.

**Denna rapport hänför sig till forskningsanslag 770527-6 från
Statens råd för byggnadsforskning till Inst. för
Fysikalisk Kemi, KTH, Stockholm.**

R70:1978

ISBN 91-540-2887-6

Statens råd för byggnadsforskning, Stockholm

Art. nr: 6600770

**Abonnemangsgrupp:
W. Installationer**

**Distribution:
Svensk Byggtjänst, Box 1403
111 84 Stockholm**

Cirkapris: 40 kr exkl moms