

Kemiska värmepumpar

En studie av energilagrande
sorptionsvärmepumpar med
vatten som arbetsmedium

Hans Stymne

R/982
[K]
[Ma]

INSTITUTET FÖR BYGGDOKUMENTATION	
Accnr	82-0003
Plac	See

R4:82

KEMISKA VÄRMEPUMPAR

En studie av energilagrande sorptionsvärmepumpar
med vatten som arbetsmedium

Hans Stymne

Denna rapport hänför sig till forskningsanslagen 790214-3
och 750016-8 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.

R4:82

ISBN 91-540-3646-1
Statens råd för byggnadsforskning, Stockholm.

LiberTryck Stockholm 1981 136952

INNEHÅLL

BETECKNINGAR OCH DEFINITIONER	4
FÖRORD	5
SAMMANFATTNING	6
I INLEDNING	11
II STUDIER AV DET KEMISKA SYSTEMET	14
II.1.1 Allmän termodynamisk beskrivning av absorptionsförloppet i unitära system ...	14
II.1.2 Reaktionsvärmets temperaturberoende	16
II.1.3 $\ln p = f(1/T)$ -diagram	17
II.1.4 Ändringen i fri energi - drivkraften bakom energiomvandlingen	19
II.1.5 Beräkning av ΔT i kemiska värmepumpprocesser-ett analytiskt uttryck	21
II.1.6 Potential-temperaturdiagram för vattenabsorption	22
II.1.7 $\Delta G^0 - \Delta H^0$ - korrelation för vattenabsorption	29
II.1.8 Sammanställning över termodynamiska data för hydratsystem.	31
II.1.9 Statistisk bearbetning av data för vattenabsorption	40
II.1.10 Slutsatser	40
II.2.1 Urval av några intressanta absorptions-system	43
II.2.2 Termodynamiska data	43
II.2.3 Reaktivitetstester	45
II.3.1 Reaktionskinetiska aspekter på absorptions- och desorptionsförlopp	49
II.3.2 Beskrivning av försöksapparaturlör reaktionskinetiska studier	53
III EXPERIMENTELL UNDERSÖKNING AV ABSORPTIONS-DESORPTIONSFÖRLOPP	56
III.1.1 Preparationsmetoder	56
III.1.2 Preparationsförsök	56
III.2.1. Cyklingsförsök för studier av absorptions-desorptionskinetik	58
III.2.2 Apparatur	58
III.2.3 Cyklingsförsök	62
III.2.4 Långtidstester	64
III.3 Värmetransport i fasta sorbenter	71
IV SYSTEMSTUDIER	75
IV.1.1 Diskussion av systemlösningar	75
IV.1.2 Förslag till systemlösningar	76
IV.2.1 Analys av systemlösningar	79
IV.2.2 Användning av H-T-diagram	80
IV.3 Konstruktion av försöksmodeller	85
LITTERATURFÖRTECKNING	88

BETECKNINGAR OCH DEFINITIONER

BOKSTAVSTECKEN

A	värmeväxlaryta
C_p	värmekapacitet
f	antal faser
F	antal frihetsgrader
G	Gibbs fria energi
H	entalpi
K	jämviktskonstant
L	värmeväxlarlängd
M	molvikt
m	massa
n	antal faser
p	ångtryck
Q	absorptionsvärme i ett hydratiseringssteg
Q_{tot}	totala absorptionsvärmets
$\dot{Q} = \frac{dQ}{dt}$	värmetransport (effekt)
R	allmänna gaskonstanten
S	entropi
T	temperatur, °K
t	temperatur, °C
T_s	temperatur för sönderfall till flytande fas
v	molvolym
V	volym
w	arbete
α	omsättningsgrad
η	värmepumpsverkningsgrad
λ	värmeledningstal
μ	kemisk potential för vattenånga
ρ	täthet
φ	frekvensfunktion
Φ	fördelningsfunktion

ÖVRIGA TECKEN

a'	undre index, avser absorption av gas
c'	undre index, avser kondensation av gas
e'	undre index, avser jämviktstillstånd
f'	undre index, avser bildning ur grundämnen
g'	övre index, avser gas
h'	undre index, avser absorption av flytande vatten
j'	undre index, avser jämviktstillstånd
l'	övre index, avser vätska
r'	undre index, avser reaktion
s'	undre index, avser systemet
o'	undre index, avser referenstillstånd
o	övre index, avser standardtillstånd
Δ	prefix, anger ändringen i storheten vid en process
{}	aktivitet

FÖRORD

Föreliggande skrift utgör en delrapport till Byggforskningsrådet för projekt 790214-3 avseende budgetåren 79/80 samt 80/81. Rapporten behandlar allmänna synpunkter på absorptionssystem med fasta sorbenter och vatten som arbetsmedium och ger en beskrivning av problem, metoder, resultat och slutsatser av teoretiska och experimentella studier utförda inom projektets ram. Projektet har finansierats av BFR genom projektanslag till projekt med nr 790214-3 och 750016-8.

För sina insatser för projektets genomförande vill författaren rikta ett speciellt tack till projektmedarbetaren forskningsingenjör Anders Schmidt, samt till förste instrumentmakare Karl-Evert Dolk och fru Agnes Györki. Vidare tackas Björn Palm och Per-Ake Nygren för värdefull experimentell hjälp, samt Marianne Eriksson för maskinskrivningsarbetet.

För visat stöd och intresse för projektet tackar jag också professor Gunnar Wettermark, samt mina kollegor inom övriga energiprojekt vid Institutionen för Fysikalisk Kemi, KTH.

Ett speciellt tack riktas också till Fläkt Evaporator AB och mina samarbetspartners där, Tekn. Dr Roy Holmberg och Docent Ove Strindehag för fruktbara diskussioner och värdefulla synpunkter.

Hans Stymne

KEMISKA VÄRMEPUMPAR

En studie av energilagrande sorptionsvärmepumpar med vatten som arbetsmedium.

SAMMANFATTNING av delrapport till Byggforskningsrådet oktober 1981

Av Hans Stymne

Rapporten behandlar arbeten utförda inom BFR-projektet: "Utveckling av Energilagrande Sorptionsvärmepumpar", proj.nr 790214-3 under budgetåren 79/80 och 80/81 vid Institutionen för Fysikalisk Kemi vid KTH, Stockholm.

Projektets syfte är att bidra med underlag som har relevans för utveckling av kemiska värmepumpar, att undersöka möjligheterna till säsongslagring och att finna material och metoder för en sådan applikation.

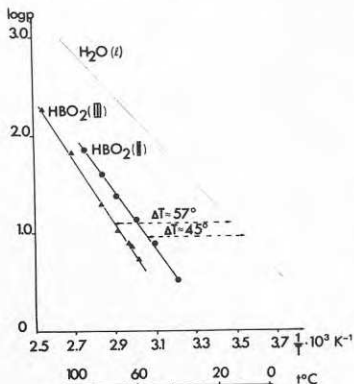
Kostnaden för säsongsvärmelagring baserad på kemikalier kan förväntas bli mycket hög. Vissa speciella egenskaper hos den kemiska värmepumpen kan emellertid bidra till att den har möjlighet att bli konkurrenskraftig gentemot andra metoder för säsongslagring. Således erbjuder principen ett medel för:

- Lagring och transport av energi utan värmeförluster
- Hög energilagringstäthet
- Reversibel värmepumpning och andra energitransformationer

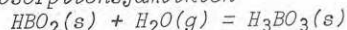
I princip har således den kemiska värmepumpen de egenskaper som erfordras för en fullständig koppling mellan tillgång och efterfrågan på energi. Praktiska gränser för dess utnyttjande sätts emellertid av de fysikaliska och kemiska egenskaperna hos arbets- och sorptionsmedia, liksom av konstruktionsmaterialet och dess förmåga att motstå tryck, temperatur och korrosion.

I rapporten behandlas endast sådana system som arbetar med vatten som sorbat. Vidare inskränks behandlingen till fall där den efterfrågade energin är av låg temperatur (ex.vis. för uppvärmningsändamål) och den tillgängliga drivenergin har måttlig temperatur.

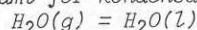
Den mest fundamentala begränsningen för absorptionsprocessens utnyttjande är den som sätts av de termodynamiska egenskaperna hos sorbent och sorbat. Den första delen av rapporten behandlar därför den grundläggande termodynamiska beskrivningen av absorptionsprocessen i fasta material, med en genomgång av de tillämpliga termodynamiska sambanden och användningen av jämviktsdiagram.



$\log p = f(1/T)$ -diagram (p i torr) för absorptionsjämvikten

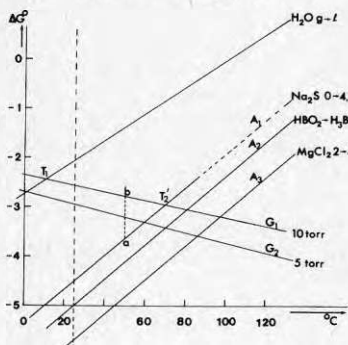


samt för kondensationsjämvikten



De två formerna av metaborsyra, II och III är båda metastabila. ΔT -värdena anger ungefärliga temperaturförhöjningar vid tryckjämvikt med rent flytande vatten.

Begreppet "fri energi" är mycket användbart för förståelsen och beskrivningen av kemisk värmepumpning och andra kemiska energiomvandlingsprocesser. Begreppet och dess användning för beräkning av absorptionsprocesser diskuteras. Vidare introduceras en metod att illustrera värmepumpprocesser i "fri energi - temperaturdiagram" (ΔG^0 -T-diagram)



ΔG^0 -T-diagram (kcal/mol H_2O) för tre absorptionsjämvikter samt vattens kondensationsjämvikt. Jämviktslinjerna A_1, A_2 och A_3 är beräknade från korrelations samband och därmed approximativa. Linjerna G_1 och G_2 anger vattenångans kemiska potential vid två olika ångtryck. Sträckan a-b utgör ΔG (drivande potentialen) för absorption av 1 mol H_2O i natriumsulfid vid angivet tryck och temperatur.

I fullständiga temperatur-potentialdiagram framgår vilka gränser som sätts av de olika fasernas stabilitetsområden när det gäller tryck och temperatur. I ΔG -T-diagram konstrueras lätt arbetstemperaturerna för processen varvid den linjära temperaturskalan utgör en fördel framför $\log p=f(1/T)$ -diagram.

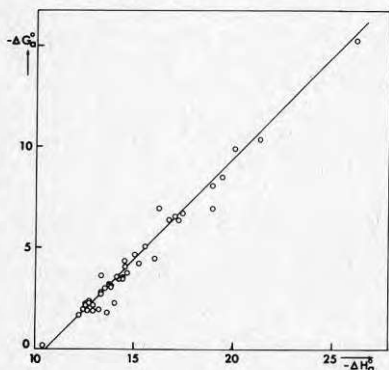
Ett analytiskt uttryck för temperaturförhöjningen vid jämvikt ges av:

$$\Delta T = \frac{(T_0 - T_1) \Delta H_h^0 + T_1 \Delta G_h^0}{\Delta H_h^0 - \Delta G_h^0 + T_0/T_1 \cdot \Delta H_c^0}$$

där T_1 är förångningstemperaturen och ΔH_h^0 , ΔG_h^0 och ΔH_c^0 är hydratiseringsenergin, fria hydratiseringsenergin resp. kondensationsvärmets vid standardtillståndet och temperaturen T_0 .

Ändringen i entropin vid absorption av en mol gasformigt vatten vid standardtillståndet i fasta ämnen är i stort sett konstant, oberoende av ämnets art. Denna konstant ($\Delta S_{298}^0 = 35 \text{ cal, mol}^{-1}, \text{K}^{-1}$) i entropiändringen leder till att jämviktslinjer i ΔG^0 -T-diagrammet blir i stort sett parallella vilket underlättar dess utnyttjande. Den har också till följd att ΔG^0 och ΔH^0 för absorptionsprocesser är linjärt korrelerade med varandra.

Denna korrelation mellan fri energiändring och entalpiändring vid absorption har testats för salter och oxider för vilka ΔH^0 och ΔG^0 kan beräknas ur värden givna i tabellverket "Selected Values of Thermodynamic Constants, NBS circular 500 /1952/".



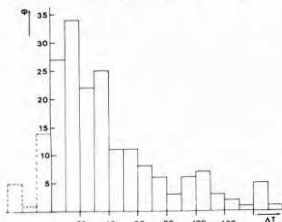
Korrelationsdiagram mellan ΔH^0 och ΔG^0 för absorption av vattenånga i fasta ämnen vid 25°C . Värdena är beräknade ur standardbildningsentalpier och standardbildningsarbeten.

Korrelationen har befunnits tillräckligt god för att medge en uppskattning av ΔG^0 ur givna ΔH^0 -värden. De senare är allmänt förekommande i litteraturen.

Med korrelationsformeln som grund kan temperaturlyftet vid tryckjämvikt med vatten uppskattas till:

$$\Delta T = a(\Delta H^0 + b) \quad \text{där } a \text{ och } b \text{ är konstanter}$$

Grovt räknat bidrar varje kcal i hydratiseringsvärme överstigande 2 kcal/mol H_2O med 22^0 till temperaturökningen. ΔT har på detta sätt beräknats för ca 200 salhydrater och oxider upptagna i ovan nämnda tabellverk. Fördelningen av salter med avseende på temperaturlyftet framgår av figuren nedan.



Frekvensdiagram visande hur de ca 200 ämnena fördelar sig med avseende på beräknade temperaturökningar, ΔT

På grund av sönderdelning till flytande fas vid absorptionen reduceras emellertid antalet användbara salter väsentligt. En tabell i rapporten innehåller förutom temperaturökningarna de teoretiska lagringstätheterna och sönderdelningstemperaturerna för de 200 föreningarna.

Förutom av de rent termodynamiska faktorerna begränsas användbarheten av absorptionssystem av reaktionskinetiska egenskaper och värmeledningsmotstånd. Dessa problem diskuteras kortfattat i rapporten. En mikrogravimetrisk apparatur konstruerad speciellt för att studera reaktionskinetiken beskrivs. Apparaturen tillåter noggrann temperaturkontroll och snabba temperaturändringar under kontrollerat ångtryck.

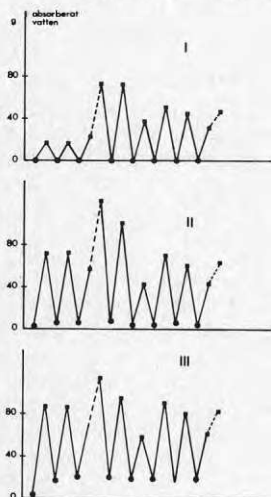
Den experimentella delen av projektet innefattar studium av fasta absorptionsmedia för vatten, samt studium av systemlösningar. Syftet med undersökningarna av kemikalier är att testa deras lämplighet genom reaktivitetstester, kontrollera reversibiliteten vid absorptions-desorptionscykler under realistiska förhållanden samt testa olika preparationsmetoders inverkan på egenskaperna.

Reaktivitetstesterna visar att de flesta kristallina fasta material reagerar så trögt med vattenånga att endast mycket små temperaturhöjningar kan registreras. Preparations- och regenereringsmetoden har mycket stor betydelse. De kemikalier som utvaldes för fortsatta undersökningar var: borsyra, trinatriumfosfat och magnesiumklorid. Vissa problem uppstod vid regenerering av borsyra och magnesiumklorid. I borsyrasystemet sublimerar kemikalien på de kallare delarna av apparaturen, medan saltsyrabildning utgör ett problem med magnesiumklorid. En metod som testats att kringgå problemet är att utföra regenereringen vid lägre temperatur, genom att resorbera gasen i en zeolit, dvs utföra desorptionen vid lägre ångtryck än normalt.

Natriumfosfat (Na_3PO_4) var den förening som vid de orienterande proven visade minst problem, såväl vid absorption som vid desorption. Denna förening valdes därför ut för detaljerade studier avseende reversibilitet och möjliga in- och uteffekter, trots att ämnet inte ger en helt gynnsam temperaturhöjning (endast 26^0C).

Föreningen absorberar reversibelt 5,5 mol H_2O per formelenhet och ger en energilagringstäthet av ca 0,5 kWh/l (teoretiskt). Cyklingsstester utfördes med material preparerat på tre olika sätt. Den bästa reaktionskinetiken erhöles när saltet kristalliserades direkt på värmväxlaren från en koncentrerad lösning med tillsats av ca 10% vattenglas. Därvid utkristalliserar ett högre hydrat (12-hydrat), från vilket överskottsvattnet försiktigt avdrives. Resultatet blir en mycket porös struktur.

Under cyklingsstesterna användes genomgående så små drivande temperaturskillnader (skillnad mellan jämviktstemperatur och värmväxlartemperatur) som 5° vid absorptionen. Låga effekter, otillfredsställande reproducerbarhet och små omsättningar var typiska för experimenten. Mellan 50 och 90% av den teoretiska omsättningen erhöles. Halveringstiden för absorptionsreaktionen varierade mellan 24 och 48 timmar i dessa cyklingsstester. En möjlig trend mot minskande omsättning efter upprepade cykler kunde noteras.



Omsättningen i Na_3PO_4 under upprepade cykling under identiska förhållanden. Omsättningen är given i g absorberat vatten på torkad natriumfosfat.

Rör I: Pulver erhållet direkt genom torkning av 12-hydrat. Fyllning 296 g.

Rör II: Sintrat med 10% vattenglas, torkat och krossat. Fyllning 320 g.

Rör III: Utkristalliserat ur mättad lösning med silikattillsats direkt på rörväggen. Överskottsvattnet försiktigt avdrivet under vacuum. Fyllning 142 g.

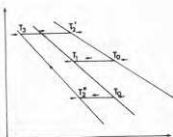
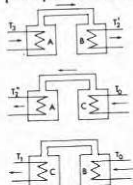
Inspektion av innehållet efter avslutat experiment visar dålig vattenpenetration i rör I och II pga svullning av materialet. Materialet i rör III har bibehållit porös struktur.

Under regenerering av sorbenten uppträdde inga andra problem än en obetydlig tendens till att material följer med gasströmmen. Fullständig torkning (till 0,5-hydrat) kunde alltid erhållas och laddningseffekten kan hållas hög (saltet är stabilt upp till $120^{\circ}C$). Normalt användes en drivande temperaturskillnad av 25° vid desorptionen. Ovanstående försök hänför sig till cylindriska behållare med utvändigt värmväxling. Med användning av kopparflänsvärmväxlare av kommersiell typ erhöles halveringstider av ca 12 timmar för absorption och ca 2h för desorption. För övrigt utfördes experimenten med flänsvärmväxlare under samma betingelser.

Den mest värdefulla egenskapen hos absorptionsprocessen är att den tillåter en (nästan) reversibel omvandling av termisk energi till kemisk energi och vice versa. Kemiska värmepumpar skall därför inte ses som en isolerad metod att lösa problemet med långtidslagring av solenergi. Kombinerade funktioner kommer säkerligen att bli mer ekonomiskt intressanta än utnyttjande av enbart lagringsfunktionen. Det är därför viktigt att kunna utnyttja de möjligheter som den kemiska värmepumpen erbjuder i fråga om lagring transport, värmepumpning och annan energitransformation. Här finns ett behov av att skissera, beräkna och experimentellt studera systemlösningar, i vilka möjligheterna utnyttjas att bäst möta de varierande förhållanden under vilka primärenergien är tillgänglig. I rapporten diskuteras några sådana systemlösningar.

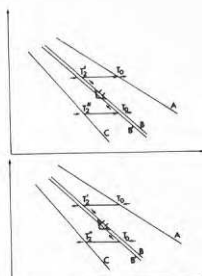
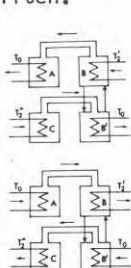
När värme av relativt hög temperatur är tillgänglig är det möjligt att erhålla ett bättre energiutnyttjande genom att sammankoppla två absorptionssystem som arbetar vid olika temperaturer. Det andra steget kan då drivas av det första. Detta kan t.ex. utföras genom att kondensvärme från det första systemet via värmeväxling kan driva absorptionen från det andra systemet.

En annan möjlighet är att använda det regenererade sorptionsmaterial i det första systemet för att resorbera gas från det andra systemet, som därigenom kan regenereras utan att värdefullt värme behöver tillföras. I en sådan "trestegscykel" erhålles användbart värme på tre ställen, vilket enligt beräkningar kan ge en värme-pumpsfaktor på ca 2.



Tretanksystem med resorption i zeolit under regenereringen av salt-hydrat. (A:zeolit;B:kondensator/evaporator;C:salthydrat). I varje steg erhålles användbart värme.

I ett annat skisserat system kopplas ett flytande resorptionssystem till den fasta sorbenten, så att den fasta sorbenten absorberar ånga genererad av det flytande systemet under urladdningen. Den bildade utarmade lösningen (m.a.p. sorbat) kan då användas som sorbent för ånga genererad i evaporatorn vid låg temperatur. Processen ger nästan dubbla värmeutbytet för samma mängd fast sorbent jämfört med en enstegsprocess. Vid laddning kan processen helt enkelt reverseras, varvid man erhåller fördelen att lägre temperaturer kan användas för regenereringen än vad som är fallet i en enstegsprocess. Mängden flytande sorbent kan hållas mycket liten.



Regenerering resp. urladdning med hjälp av flytande resorptionssystem. Sorbenten (C) regenereras vid reducerat ångtryck genom resorption i flytande sorbent (B'). Den flytande sorbenten regenereras i B. Vätskan cirkuleras i motströms värmeväxlare mellan B och B'. Om förloppet reverseras vid urladdning erhålles användbart värme på två ställen (B och C).

Dessutom presenteras några andra systemlösningar där speciell hänsyn har tagits till att undvika höga temperaturer vid regenereringsprocessen, eller sådana som tillåter låga temperaturer (under 0°C) i evaporatorn under urladdningen.

En utrustning för att testa och demonstrera principen med resorption i zeolit under laddningen har konstruerats. Utrustningen är för närvarande i ett avslutande skede av montering. Apparaturen planeras att laddas med borsyra (ca 1 kg) och CaA-zeolit.

En annan uppbyggd systemapparat där kondensator och evaporator har integrerats i sorbentbehållaren presenteras också i rapporten.

I. INLEDNING

Projektets övergripande syfte har varit att genom grundläggande teoretiska studier och förberedande experimentella undersökningar skapa tillräckligt med underlag för konstruktion av en kemisk värmepump att användas för säsongslagring i solvärmesystem.

Föreliggande rapport behandlar de speciella aspekter på kemiska värmepumpsystem som studerats inom projektets ram. Rapporten omfattar inte någon allmän beskrivning av absorptionsvärmepumpar och kemiska värmepumpar för energilagring. Grundläggande begrepp och värmepumpars användningsområden antas vara kända för läsaren. En allmän introduktion ges tex i ref.(1-6) och en bred översikt ges även i ref.(7).

Projektets primära mål har varit att finna för ändamålet lämpliga kemiska system.

Arbetet att genom experiment finna lämpliga sorbenter har inneburit en avsevärd del metodtekniskt utvecklingsarbete. Det har långt ifrån varit ett trivialt problem att finna vilka egenskaper som skall undersökas och vad som har den största relevansen för ett väl arbetande system.

De kriterier som man vill ha uppfyllda är t.ex.

- Hög lagringstäthet
- lagom temperaturlyft
- konstant temperaturlyft
- god kinetik
- god hållfasthet (fasta sorbenter)
- god värmeledning
- reversibilitet
- billig kemikalie
- ogiftig, ej frätande eller brandfarlig
- god hanterbarhet

Det är ganska självklart att man inte kan hitta något ämne som skulle kunna tillfredsställa alla dessa skiftande önskemål i full utsträckning. Det måste bli fråga om kompromisser. Önskemålen är dessutom olika för olika system.

I system för korttidslagring och värmepumpning med hög effekt är t.ex. lagringstätheten inte så viktig, däremot måste större vikt läggas vid god kinetik och tillräckligt stort temperaturlyft för att kompensera för de temperaturfall som är oundvikliga på såväl varma som kalla sidan vid uttag av höga

effekter. Det är därvid möjligt att flytande sorbenter är lämpligare än fasta. Vid korttidslagring ställs inte heller stora krav på låg kostnad för sorbenten. Ett termokemiskt korttidslager skall emellertid fördelsmässigt jämföras med andra typer av energilager som vatten, sten och smältvärmemagasin. Det är då inte säkert att man hittar någon nisch för termokemiska korttidslager, såvida man inte kan utnyttja möjligheten till värmefaktor överstigande ett. En sådan möjliggöres emellertid först om primärenergien (d.v.s. laddningsenergin) har en högre temperatur (eller eljest högre kvalitet) än man behöver vid utnyttjandet. Detta krav stämmer emellertid dåligt överens med de negativa verkningarna av hög temperatur vid solinfångning med plana solfångare.

Detta visar att valet av sorbent står i relation till samtliga delar i ett uppvärmningssystem, och inte bara till de allmänt formulerade kraven på lagringstäthet och temperaturnivå.

Valet av sorbent påverkas i hög grad också av helt andra till synes från uppvärmningssystemet ovidkommande krav som stabilitet, pris, tillgänglighet och miljövänlighet. Om substansen sedan vid närmare studium visar sig uppfylla de elementära krav som kan ställas på en sorbent, så får man bygga upp ett system runt sorbenten som passar just de egenskaper som sorbenten har, och därmed söka utnyttja möjligheterna på bästa sätt.

Detta projekt har dock begränsats till aspekter av systemteknisk och kemisk natur, varvid den nödvändiga starka kopplingen mellan studier av kemikalier och studier av systemuppbyggnad försökt tillgodoses.

Begränsning av projektet har vidare skett i så måtto att huvudsakligen absorptionsystem baserade på fasta sorbenter och vatten som arbetsmedium studerats.

Motiveringen härtill är att projektets långsiktiga syfte är att bidra till utveckling av säsongslagringsystem för uppvärmning. På grund av de stora mängder av kemikalier som blir aktuella i dessa sammanhang har vatten ansetts vara det enda realistiska alternativet till arbetssubstans.

Enkelhet i systemet talar också för fasta sorbenter i behållare med integrerade värmeväxlare. Fasta ämnen ger också möjlighet att erhålla konstant ångtryck och därmed konstant ångtrycksskillnad över ett stort koncentrationsområde, vilket relativt sett innebär stora energilagringstätheter. Fördelen med fasta sorbenter i långtidslagringssystem kan i vissa fall tänkas kombinerad med de givna fördelarna hos flytande system för absorptionsvärme-

pumpning och korttidslagring. Sådana kombinationer mellan fasta och flytande system diskuteras i rapporten. Fördelarna med flytande absorptionsystem kan sammanfattas i: god mass- och värmetransport, snabb kinetik och möjlighet till effektiv värmväxling samt utnyttjande av stort temperaturintervall.

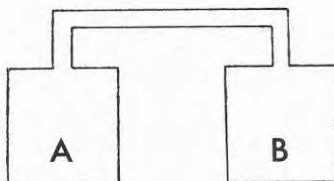
Rapportens första huvudavsnitt (Kap. II) innefattar en termodynamisk beskrivning av absorptionsförloppet inkluderande en genomgång av termodynamiska data för ett stort antal salhydrater. För ett på denna undersökning baserad urval av substanser redovisas därefter experimentella resultat av försök som avser att testa reaktiviteten och den praktiskt erhållbara temperaturökningen. Det har under projektets gång visat sig svårt att med de metoder som stod till buds göra snabba och tillförlitliga bedömningar av reaktionskinetiken. I detta avsnitt redovisas några grundläggande reaktionskinetiska aspekter samt en beskrivning av en nykonstruerad apparatur för absorptions-desorptionsstudier i mikroskala.

Rapportens andra huvudavsnitt (Kap. III) behandlar kemiska värmepumpsförsök i laboratorieskala på några intressanta kemikalier. Studien omfattar desorptions- och absorptionsförsök under olika förhållanden, cyklingsförsök med olika preparationer samt kinetik- och värmetransportmätningar. Värmetransportens och preparasjonsteknikens betydelse diskuteras.

Det sista kapitlet (Kap. IV) behandlar olika tänkbara systemlösningar för kemisk värmepumpning. Förslag och analys av olika principer behandlas. Slutligen beskrivs konstruktionen av försöksapparaturen.

II:1.1 ALLMÄN TERMODYNAMISK BESKRIVNING AV ABSORPTIONSFÖRLOPPET I MONOVARIANTA SYSTEM

Principen för en kemisk värmepump kan lättast illustreras med den schematiska framställningen nedan. Behållaren A innehåller ett absorptionsmedium för en gas som genereras vid en förångningsprocess i behållare B. Vid samma temperatur i de båda behållarna är ångtrycket över sorbenten lägre än ångtrycket i evaporatortanken. Gasen strömmar därför över till tank A där den binds under värmeutveckling, vilket höjer temperaturen till dess ångtrycket är lika i behållarna. Arrangemanget kan alltså användas som en värmepump där reaktionsvärmes extraheras ur tank A vid en högre temperatur än vid vilket förångningsvärmes till tank B tillföres. När absorptionsförmågan för sorbenten har uttömts reverseras processen genom att höja temperaturen i tank A till dess gasströmmen går mot tank B där gasen får kondensera.



Användbarheten av denna typ av gasabsorptionsprocesser för värmelagring uppmärksammades först av Goldstein 1961 (8) och möjligheterna till denna energilagransform beskrevs av F. Daniels 1965 (9). Dessförinnan har energilagrande absorptionsprocesser kommit till användning i diskontinuerligt arbetande kylmaskiner. För en översikt och historisk beskrivning av utvecklingen, se (10,11).

En fullständig termodynamisk behandling av absorptionsvärmepumpar innefattar såväl gasabsorptionsprocessen som värmetransportprocesser i värmeväxlare och övrig apparatur samt de olika massflödena. Då ändamålet med detta projekt har varit att studera och finna lämpliga sorptionsmedia har den termodynamiska behandlingen här inskränkts till att omfatta gasabsorptionsprocessen.

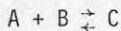
Termodynamiken behandlar endast jämvikter och en termodynamisk behandling av absorptionsförloppet kan då ses som ett gränsfall för absorptionsreaktionen när denna sker reversibelt, d.v.s. oändligt långsamt. Systemet i behållare A kan betraktas som ett tvåkomponentsystem (sorbent+sorbent). Gibbs fasregel för ett tvåkomponentsystem säger att vid jämvikt gäller

$$f + F = 4$$

där F är lika med antalet frihetsgrader i systemet och f är lika med antal faser i jämvikt med varandra.

Då tre faser befinner sig i jämvikt med varandra (två kondenserade faser + gasfasen) har systemet en frihetsgrad - systemet är monovariant. Med antalet frihetsgrader menas det minsta antalet systemvariabler som måste fixeras för att systemets tillstånd skall vara fullständigt beskrivet. Så länge systemet befinner sig i ett tvåfasområde behöver således bara temperaturen fixeras för att systemets alla andra storheter som t.ex. ångtryck och fasernas kemiska potential, entalpi och sammansättning är entydigt bestämda. För jämvikten i monovarianta system kan således tvådimensionella representationer framställas i grafisk form mellan vilka som helst av två av systemets tillståndsvariabler. I det följande skall endast monovarianta system behandlas. Det skall dock framhållas att bivarianta system t.ex. sådana där bara en kondenserad fas är närvarande kan behandlas på samma sätt förutsatt att fasens sammansättning är fixerad. Vanliga sätt att representera monovarianta absorptionsjämvikter är t.ex. P-T-diagram, $\ln p-1/T$, H/T, S/T eller μ/T diagram.

Jämvikten mellan de kondenserade faserna och gasfasen behandlas lämpligen med hjälp av jämviktskonstanten för reaktionen



B utgör gasfasen och A och C utgör de kondenserade faserna. Jämviktskonstanten får då formen

$$K = \frac{\{C\}}{\{A\}\{B\}} \quad \dots\dots\dots / \text{II:1/}$$

där { } betecknar ämnens aktiviteter. Om A och C är fasta rena ämnen (aktiviteten är lika med 1) förenklas formeln till $K = \frac{1}{\{B\}} = \frac{1}{p_j}$. Härvid sättes alltså aktiviteten för gasen lika med 1 vid standardtillståndet $p = 1$ atm. vid ifrågavarande temperatur. Ur jämviktsvillkoret $\Delta G = 0$ erhålles då

$$\Delta G^0 = RT \ln p_j \quad \dots\dots\dots / \text{II:2/}$$

Jämviktstryckets temperaturberoende erhålles ur Clapeyrons formel för gas i jämvikt med kondenserad fas

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V} \quad \dots\dots\dots / \text{II:3/}$$

där ΔH = entropiändringen vid absorptionen och ΔV är totala volymändringen i systemet då en mol gas övergår från gasfas till den kondenserade fasen. Observera att inga antaganden om standardtillstånd är involverade i denna ekvation. Integreras denna formel erhålles (under antagandena: ideal gas, ΔV av kondenserad fas = 0, ΔH = konstant i aktuellt temperaturintervall):

$$\ln p_j = \frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{1}{T} + C \quad \dots\dots\dots/ \text{II:4/}$$

där C är en konstant. Observera att eventuellt temperaturberoende av ΔH måste införas före integrationen av formeln. Användes nu att

$$\ln p_j = \frac{\Delta G^0}{RT} = \frac{\Delta H^0}{RT} - \frac{\Delta S^0}{R} \quad \dots\dots\dots/ \text{II:5/}$$

framgår att konstanten C vid den integrerade Clapeyrons formel kan identifieras med $-\frac{\Delta S^0}{R}$ om antagna approximationer är giltiga samt endast om samtliga ämnen befinner sig i sina standardtillstånd.

II:1.2 REAKTIONSVÄRMETS TEMPERATURBEROENDE

Näst absorptionsjämviktens tryckkaraktäristik är reaktionsvärmen involverade vid absorptionsprocessen den viktigaste termodynamiska storheten för beräkning av kemiska värmepumpprocesser. Reaktionsvärmets för processen $A+B \rightarrow C$ kan skrivas

$$\Delta H(T) = \Delta H(T_0) + \int_{T_0}^T \Delta C_p dT \quad \dots\dots\dots/ \text{II:6/}$$

där

$$\Delta C_p = C_p(C) - C_p(B) - C_p(A) \quad \dots\dots\dots/ \text{II:7/}$$

Oftast kan tryckberoendet försummas. Den värmemängd som vid absorptionsprocessen kan utnyttjas är i allmänhet reaktionsvärmets vid temperaturen i fråga. För absorptionsprocesser är bidraget från ΔC_p -termen ofta försumbart i förhållande till storleken av ΔH men för beräkning av komplicerade processer med utnyttjande av reaktionsvärmets vid flera temperaturnivåer måste man ta hänsyn till den minskning av reaktionsvärmets som p.g.a. ΔC_p -termen uppkommer vid högre temperaturer. De största förlusterna i absorptionsprocesser härstammar f.ö. från den irreversibla uppvärmningen av arbetsgasen från den kalla sidans temperatur till den varma sidans temperatur.

Exempel på hur reaktionsvärmets temperaturberoende och de ingående kemikalernas värmekapaciteter påverkar den teoretiska verkningsgraden för kemiska värmepumpprocesser ges tex i (12,13).

Värmeomsättningarna vid kemiska värmepumpprocesser illustreras bäst i H-T-diagram. Under avsnittet "Analys av systemlösningar" i Kapitel IV ges ett exempel på beräkningsgången och användningen av H-T-diagram.

II:1.3 $\ln p = f(1/T)$ -DIAGRAM

Som ovan nämnts lämpar sig $\ln p = f(1/T)$ -diagram för att illustrera absorptionsjämvikter och tryckjämvikter i kemiska värmepumpsystem. I Fig.II:1 har jämviktslinjerna för absorptionsjämvikten mellan vattenånga och två former av metaborsyra lagts in.

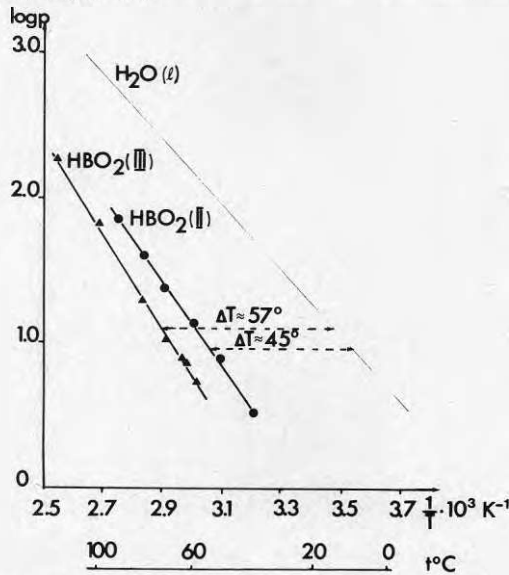


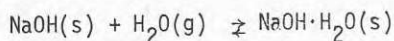
Fig. II:1. $\log p = f(1/T)$ -diagram (p i torr) för absorptionsjämvikten $\text{HBO}_2(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{H}_3\text{BO}_3(\text{s})$, samt för kondensationsjämvikten $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{H}_2\text{O}(\text{l})$. De två formerna av metaborsyra II och III är båda metastabila. ΔT -värdena anger ungefärliga temperaturökningar vid tryckjämvikt med rent flytande vatten.

De i figuren utmärkta punkterna är experimentella data erhållna från ref.(14-16). Lutningarna på linjerna är lika med $\Delta H^0/R$.

Diagrammet har kompletterats med kondensationslinjen för flytande vatten. Arbetspunkterna för varma och kalla sidan vid jämviktsförhållanden ges av skärningspunkterna mellan jämviktslinjerna och isobaren vid rådande ångtryck. Diagrammet ger alltså för detta system temperaturskillnader på ungefär 45^0 resp. 57^0 för de två formerna av metaborsyra i tryckjämvikt med flytande vatten.

Stabilitetsområdena för de olika faserna kan beskrivas på följande sätt längs en isobar: I området mellan vattnets jämviktslinje och jämviktslinjen för form II existerar endast borsyra (H_3BO_3), i området mellan jämviktslinjerna för form II och III existerar endast $\text{HBO}_2(\text{II})$, till vänster om linjen för form III kan såväl form II som III existera.

Fig. II:2 visar absorptionsjämvikten för



samt vattnets ångtryckskaraktistik.

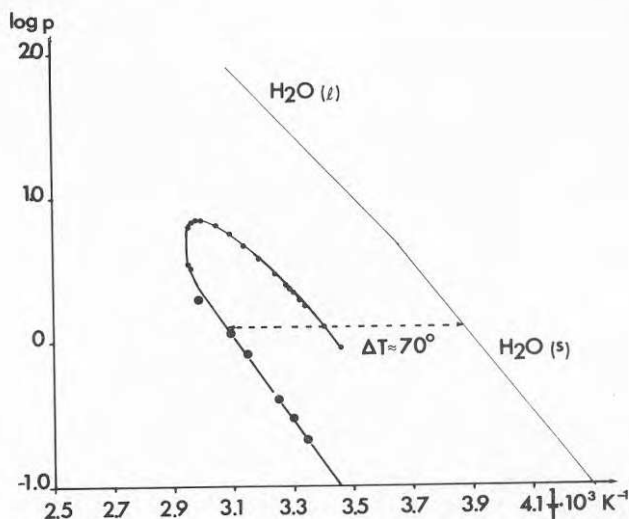


Fig. II:2. $\log p = f(1/T)$ -diagram (p i torr) för absorptionsjämvikten $\text{NaOH}(s) + \text{H}_2\text{O}(g) = \text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}(s)$ (räta linjen till vänster). Den anslutande krökta linjen anger jämviktsångtrycket över mättad NaOH -lösning. Mellan linjerna ligger existensområdet för fast $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Ångtrycksdata från ref. (18) och (19).

$\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}(s)$ slutar sitt existensområde vid 62° . Det ΔT på 70° som är utmärkt i figuren tillåter alltså inte värmepumpning mot flytande vatten. Saltet flyter då sönder. Likaså flyter saltet sönder om man vid absorption eller desorption befinner sig till höger om den i diagrammet inlagda krökta linjen som beskriver tryckjämvikt för mättad natriumhydroxidlösning. Ett fullständigt $\ln p = f(1/T)$ -diagram ger således utöver upplysning om jämviktstemperaturer och reaktionsentalpier även upplysning om tillåtna arbetsområden vid kemisk värmepumpning. Hur $\ln p = f(1/T)$ -diagram kan användas för komplicerade värmepumpprocesser illustreras vidare i avsnittet "Förslag till systemlösningar", kapitel IV.

II:1.4 ÄNDRINGEN I FRI ENERGI - DRIVKRAFTEN BAKOM ENERGIOMVANDLINGEN

Ett system för termokemisk energilagring och energitransformation består av två delsystem sammankopplade med varandra genom gasfasen. De två delsystemen är vid laddat tillstånd inte i jämvikt med varandra. Om vi från början betraktar de två delsystemen vid samma temperatur råder en kemisk potentialskillnad mellan systemen. Denna kemiska potentialskillnad utgör drivkraften för alla energitransformationer som systemet kan tänkas utföra, t.ex. omvandling av den kemiska potentialskillnaden till mekanisk eller elektrisk energi eller utnyttjande för kemisk värmepumpning. Vi betecknar de båda delsystemen med ① resp. ②.

Delsystem ① kan karakteriseras av kondensationsreaktionen:



Delsystem ② av absorptionsreaktionen:



Systemets totalreaktion av reaktion ② - ①



Den fria energiändringen vid reaktion ① kan skrivas:

$$\Delta G_{\text{c}} = \Delta G_{\text{c}}^{\circ} - RT \ln p_1 \quad \text{där } p_1 \text{ är det rådande trycket.} \quad \text{...../ II:8/}$$

På samma sätt gäller för absorptionsreaktionen:

$$\Delta G_{\text{a}} = \Delta G_{\text{a}}^{\circ} - RT \ln p_2 \quad \text{...../ II:9/}$$

där p_2 är det rådande trycket vid absorptionen

ΔG° -värdena anger som nämnts tidigare ändringen i fria energin när alla ämnen föreligger i sitt standardtillstånd, d.v.s. vid rådande temperatur och en atmosfärs gastryck där gasen har den ideala gasens egenskaper. Den fria energiskillnaden per mol vatten eller annorlunda uttryckt vattnets kemiska potentialskillnad mellan systemen är då

$$\Delta G = \Delta G_{\text{a}} - \Delta G_{\text{c}} = \Delta G_{\text{a}}^{\circ} - \Delta G_{\text{c}}^{\circ} - RT \ln \frac{p_2}{p_1} \quad \text{...../ II:10/}$$

Om trycket i de båda systemen är lika (vilket t.ex. inträffar om det finns en öppen gasförbindelse mellan systemen) uppträder en kemisk potentialskill-

nad som är lika med $\Delta G = \Delta G_a^0 - \Delta G_c^0$, vilket också ger $\Delta G = +RT \ln p_{j2}/p_{j1}$ där p_{j2} och p_{j1} är jämviktsångtrycken för de två delsystemen vid temperaturen i fråga. Observera att ΔG är temperaturberoende vilket följer av ΔG_a^0 :s och ΔG_c^0 :s temperaturberoende. $-\Delta G$ är också det maximala arbetet som vid en reversibel isoterm process kan utvinnas $w_{\max} = -\Delta G = +RT \ln p_{j1}/p_{j2}$.

Om reaktion ① sker vid en annan temperatur än reaktion ②, vilket är vanligt vid kemisk värmepumpning, erhålles något annorlunda förhållanden. Vi får då för reaktion ②:

$$\Delta G_a(T_2) = \Delta G_a^0(T_2) - RT_2 \ln p_2 \quad \dots\dots / \text{II:11/}$$

där p_2 är gastrycket över system ② vid temperaturen T_2 . Om nu $p_2 =$ jämviktsångtrycket över rent vatten vid en annan temperatur T_1 erhålles:

$$\ln p_2 = \frac{\Delta G_c^0(T_1)}{RT_1} \quad \dots\dots / \text{II:12/}$$

Om detta insättes i formel / II:11/ erhålles för fria energiändringar vid absorptionsprocessen

$$\Delta G_a(T_2) = \Delta G_a^0(T_2) - \frac{T_2}{T_1} \cdot [\Delta G_c^0(T_1)] \quad \dots\dots / \text{II:13/}$$

Vi ser härav att den drivande potentialskillnaden för absorptionen minskar alltmer ju mer T_2 ökar i förhållande till T_1 , d.v.s. ju större temperaturskillnad det är mellan delsystemen desto lägre blir den tillgängliga fria energin för absorptionen och därmed det arbete man eventuellt skulle vilja ta ut från absorptionsprocessen. I det fria energidiagrammet (Fig. II:3) illustreras den fria energiskillnaden $\Delta G_a(T_2)$ av den vertikala sträckan a-b mellan isobaren G_1 och jämviktlinjen för absorptionen A_1 .

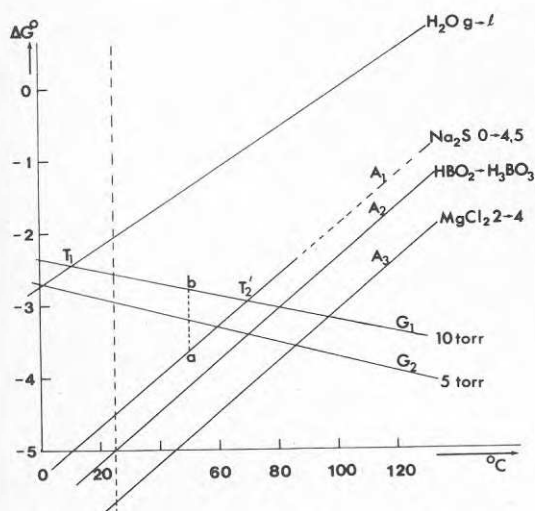


Fig. II:3. $\Delta G^0=f(T)$ -diagram (ΔG^0 i kcal/mol H_2O) för tre absorptionsjämvikter samt vattens kondensationsjämvikt. Jämviktlinjerna A_1, A_2 och A_3 är beräknade från korrelation och är därmed approximativa. Linjerna G_1 och G_2 anger vattenångans kemiska potential vid två olika ångtryck ($\mu=RT \ln p$). Det vertikala avståndet a-b mellan isobar och absorptionslinje utgör ΔG (fria energiändringen = drivande kraften) för absorption av 1 mol vatten vid angivet tryck och temperatur.

I en viss punkt skär linjerna G_1 och A_1 varandra. Denna punkt karakteriseras av att fria energiändringen vid absorptionen är lika med 0, d.v.s. det råder jämvikt mellan gasfasen och system ② vid absorptionstemperaturen och där upphör vidare absorption. Temperaturen T_2 är den högsta temperatur vid vilken absorptionreaktionen spontant kan ske med vattenånga genererad av vatten vid temperaturen T_1 . Skillnaden mellan T_2 och T_1 är därför den högsta vi kan uppnå i ett kemiskt värmepumpexperiment med Na_2S som absorptionsmedium.

II:1.5 BERÄKNING AV ΔT I KEMISKA VÄRMEPUMPPROCESSER - ETT ANALYTISKT UTTRYCK

För gränsfallet vid absorptionjämvikt ($\Delta G_a(T_2)=0$) ger ekv./II:13/

$$T_1 \Delta G_a^0(T_2) = T_2 \Delta G_c^0(T_1) \quad \dots\dots/II:14/$$

Formeln säger helt enkelt att jämviktstrycket över vatten vid temperaturen T_1 skall vara lika med jämviktsångtrycket över absorptionssystemet vid temperaturen T_2 , d.v.s. z_{npj2} är lika med z_{npj1} . Från Clausius-Clapeyrons närmeformel (ekv./II:4/) för jämviktstryckets temperaturberoende erhålles för jämviktstrycket över rent vatten:

$$z_{npj1} = -\frac{\Delta H_c}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_1} \right) + z_{npj0} \quad \dots\dots/II:15/$$

där index 0 betecknar en referenstemperatur. Införandet av $\Delta G_c^0 = RT_0 z_{npj0}$ ger

$$z_{npj1} = \frac{\Delta G_c^0(T_0)}{RT_0} - \frac{\Delta H_c}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_1} \right) \quad \dots\dots/II:16/$$

På samma sätt erhålles för absorptionsjämvikten

$$z_{npj2} = \frac{\Delta G_a^0(T_0)}{RT_0} - \frac{\Delta H_a}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_2} \right) \quad \dots\dots/II:17/$$

Om trycket nu sätts lika erhålles ur ekv./II:16/ och /II:17/:

$$T_2 = \frac{\Delta H_a^0 \cdot T_0}{(\Delta H_a^0 - \Delta H_c^0) - (\Delta G_a^0 - \Delta G_c^0) + \frac{T_0}{T_1} \cdot \Delta H_c^0} \quad \dots\dots/II:18/$$

då $\Delta H_c \approx \Delta H_c^0$ och $\Delta H_a \approx \Delta H_a^0$. Här underförstås att de termodynamiska storheterna hänförs till referenstemperaturen T_0 .

För temperaturskillnaden $T_2 - T_1$ erhålles uttrycket

$$\Delta T_{\max} = T_2 - T_1 = \frac{(T_0 - T_1)(\Delta H_a^0 - \Delta H_c^0) + T_1(\Delta G_a^0 - \Delta G_c^0)}{(\Delta H_a^0 - \Delta H_c^0) - (\Delta G_a^0 - \Delta G_c^0) + \frac{T_0}{T_1} \Delta H_c^0} \quad \dots\dots/II:19/$$

De relevanta termodynamiska storheterna i denna ekvation utgöres förutom av vattnets kondensationsvärme av storheterna $(\Delta H_a^0 - \Delta H_c^0)$ och $(\Delta G_a^0 - \Delta G_c^0)$. Ekvationen kan därför skrivas på följande sätt:

$$\Delta T_{\max} = \frac{(T_0 - T_1)\Delta H_h^0 + T_1\Delta G_h^0}{\Delta H_h^0 - \Delta G_h^0 + \frac{T_0}{T_1} \cdot \Delta H_c^0} \quad \dots\dots/II:20/$$

där ΔH_h^0 och ΔG_h^0 utgör hydratiseringsvärmets resp. fria hydratiseringsenergin när 1 mol vätskeformigt vatten reagerar med fast hydrat och bildar ett nytt fast hydrat vid referenstemperaturen T_0 , d.v.s. normalt 298,16 K.

Med en korrelation mellan entalpiändringen och fria energiändringen vid vattenabsorption i fasta salter, som senare skall visas gälla (se sid.31), kan denna formel ytterligare förenklas och ges den approximativa formen

$$\Delta T \sim a(\Delta H_h^0 + b) \sim a(\Delta G_a^0 + b) \quad [\Delta G_a^0 \text{ och } \Delta H_h^0 \text{ i kcal/mol H}_2\text{O}] \quad \dots\dots/II:21/$$

där a och b utgör konstanter beroende endast av T_1 och T_0 .

$$a = \frac{-T_1}{10.52 + b} \quad \text{och} \quad b = \frac{T_1}{298.2} \cdot 2.05 \quad \dots\dots/II:22/$$

Temperaturökningen blir som en följd av korrelationen mellan ΔG_a^0 och ΔH_a^0 linjärt beroende av ΔH_a^0 . Om den kalla sidans temperatur $T_1 = 5^\circ\text{C}$ (278.16) erhålles $a = -22.37$ grad/kcal och $b = 1.91$ kcal. Detta innebär att inga temperaturökningar kan väntas om hydratiseringsvärmets understiger 1.91 kcal/mol vatten.

II:1.6 POTENTIAL-TEMPERATURDIAGRAM FÖR VATTENABSORPTION

Begreppet kemisk värmepumpning har idag fått en allmän spridning och därmed finns behov av en enkel termodynamisk beskrivning under vilken de flesta absorptions-desorptionsförlopp kan sammanfattas. Lättfattliga diagram som illustrerar absorptions-desorptionsförloppet såsom $\log p = f(1/T)$ -diagram används därför allmänt för att illustrera jämviktsförhållandena i en kemisk värmepump. Enkelhet i denna typ av diagram gör det mycket användbart. Detta sätt att illustrera har emellertid också sina nackdelar:

- temperaturaxeln är olinjär och därmed är temperaturen och temperaturskillnader i systemet svåra att uppskatta direkt ur en inspektion av diagrammet.
- drivkraften bakom absorptionsreaktionen kan lätt missuppfattas som den tryckskillnad som uppstår mellan systemets olika delar medan den egentligen utgöres av potentialskillnader mellan sorbatet i gasfas och i det bundna tillståndet. Lutningen av linjerna är proportionella mot entalpiändringar-

na vid reaktionen. Eftersom entalpiändringarna skiljer sig avsevärt från ämne till ämne uppstår svårigheter att i samma diagram med tillfredsställande resultat sammanfatta många absorptionsjämvikter.

Potential - temperaturdiagrammet erbjuder en metod att grafiskt framställa absorptionsförlopp som har vissa fördelar framför $\ln p = f(1/T)$ -diagrammet. Metoden att beskriva reaktionsjämvikter med potential-temperaturdiagram användes först av C W Dannat och H J T Ellingham(20) och senare av F D Richardson och J H E Jeffers (21) för att illustrera stabilitetsområdena för metaller och metalloxider som funktion av syrgaspotentialen och temperaturen. Potential-temperatordiagram har i andra sammanhang visat sig mycket användbara och lämpar sig också väl för att beskriva absorptionsprocesser där två eller flera system vid olika temperaturer förekommer samtidigt. Temperaturaxeln har fördelen att vara linjär, drivkraften bakom processerna låter sig lätt uppskattas som det vertikala avståndet mellan punkter i diagrammet. Den fria energidifferensen har också direkt relevans vid omvandling från kemisk till mekanisk energi. Det arbete som är involverat för att driva av vattenånga vid ett visst tryck är ett lättfattligt begrepp liksom den arbetsmängd som kan erhållas ur en absorptionsprocess. Jämviktslinjerna för mättade lösningar kan läggas in i diagrammet och stabilitetsområdena i det uppkomna fasdiagrammet är lätta att identifiera.

ΔG^0 -T-diagrammets principiella uppbyggnad

För absorptionsreaktionen $A(s) + H_2O(g) \rightarrow A \cdot H_2O(s)$ kan ändringen i fri energi skrivas

$$\Delta G_a = \Delta G_a^0 - RT \ln p_j \quad \dots\dots/II:23/$$

Om reaktionen sker vid sitt jämviktstryck p_j följer att $\Delta G_a = 0$, och $\Delta G_a^0 = RT \ln p_j$. Detta är fria energiändringen vid absorptionsförloppet när alla ingående ämnen befinner sig i sina standardtillstånd. Dessutom gäller att $\Delta G_a^0 = \Delta H_a^0 - T \Delta S_a^0 = RT \ln p_j$. Om entalpi- och entropiändringarna kan antas oberoende av temperaturen erhålles en rät linje med lutningen ΔS^0 , om $RT \ln p_j$ avsättes som funktion av T. På detta sätt fås jämviktslinjerna i potential-temperaturdiagrammet. Ju längre ner i diagrammet som en jämviktslinje faller desto stabilare är det bildade hydratet p. g. a. att ändringen i fria energin då blir större än för hydraten, som ligger högre upp i ΔG^0 -T-diagrammet.

ΔG^0 - ett mått på kemiska potentialen för vatten

För en mol vatten i gasfas gäller

$$\mu = \mu^0 + RT \ln p_{H_2O} \quad \dots\dots/II:24/$$

Om vattenånga vid en atmosfärs tryck väljs som standardtillstånd vid vilket kemiska potentialen $\mu^0 = 0$ erhålles

$$\mu = RT \ln p_{\text{H}_2\text{O}} \quad [p \text{ i atm}] \quad \dots\dots/II:25/$$

Med denna definition på vattenångans kemiska potential visar alltså jämviktslinjerna i ΔG^0 -T-diagrammet vattenångans kemiska potential när den befinner sig i jämvikt med absorptionsystemet. Vattenånga i systemet kommer alltid vid en given temperatur att reagera så att dess kemiska potential blir den lägsta möjliga.

Användning av ΔG^0 -T (μ -T)-diagram för kemiska värmepumpprocesser

För att diagrammet skall bli användbart för beräkning på absorptionsprocesser vid vilket flytande vatten ingår bör även jämviktslinjen för kondensationsjämvikten $\text{H}_2\text{O}(g) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(l)$ läggas in. Eftersom absorptionsprocesser ofta sker vid eller nära konstant vattenångtryck bör också isobarerna läggas in, d.v.s. de linjer som beskriver den kemiska potentialen för vattenånga vid ett konstant tryck, ekv./II:25/. I Fig.II:3 visades ett principiellt μ -T-diagram med de ovan beskrivna linjerna inlagda. ΔS^0 -värdena för absorption av vatten i fasta ämnen är relativt oberoende av ämnets art. Linjerna i μ -T-diagrammet blir därför i stort sett parallella. Diagramtypen lämpar sig därigenom för att i diagrammatisk form ge en översikt över absorptionskaraktistiken för olika fasta ämnen. I Fig.II:3 har således några intressanta fasta system lagts in i samma diagram.

Bestämning av arbetstemperaturerna i den kemiska värmepumpen med hjälp av ΔG^0 -T-diagram

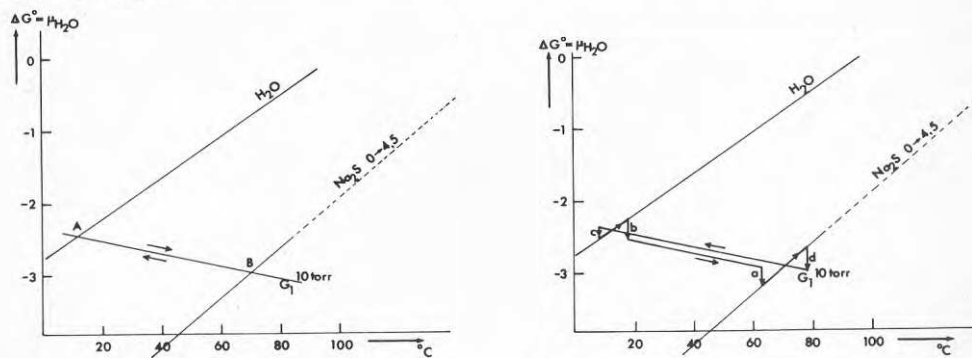


Fig. II:4. a) Illustration av arbetsförloppet i en kemisk värmepump med hjälp av $\Delta G^0 = f(T)$ -diagram under jämviktsförhållanden. Skärningspunkten mellan isobaren G_1 och kondensationslinjen (A) resp. absorptionslinjen (B) anger kalla resp. varma sidans arbetstemperaturer vid vattenångtrycket 10 torr. b) Samma med hänsyn tagen till potentialfall vid fasövergångarna. Absorption (a), förångning (b), kondensation (c) och desorption (d).

I Fig.II:4.a har jämviktslinjen för absorption i natriumsulfid lagts in jämte kondensationslinjen för vatten, d.v.s. de jämviktslinjer som är av intresse för en kemisk värmepump som arbetar med natriumsulfid som absorbent. I en enstegs kemisk värmepump sammanbinds systemen med en gasfas av konstant tryck. Om ångfasen har ett tryck av 10 torr så är det därmed isobaren G1 vid 10 torr, som sammanbinder jämviktslinjerna. Isobarens skärningspunkter med kondensationslinjen för rent vatten och absorptionslinjen för natriumsulfid anger således den kalla resp. den varma sidans jämviktstemperaturer vid detta tryck.

Beskrivning av absorptionsprocesser i μ -T-diagram

Värmepumpprocesser kan enligt Fig.II:4.a beskrivas som en förångning av vatten vid punkt A - en strömning och uppvärmning av vattenångan längs linjen AB samt en absorption av gasen i punkt B.

Vid laddning av den kemiska värmepumpen kan processen på samma sätt beskrivas som en desorption vid punkt B, en strömning från punkt B till A under avkylning samt en absorption av gasen i punkt A. I en verklig process måste vid absorptionen och kondensationen förekomma en viss drivande potentialskillnad för processer, därmed kommer absorptions- och desorptionsprocesserna närmast att beskrivas av de brutna linjerna i Fig.II:4.b. Observera att kemiska potentialen alltid måste minska i alla typer av processer såsom absorption, desorption, förångning och kondensation.

Användning av potential temperaturdiagram för mera komplicerade kemiska värmepumpprocesser

På ett liknande sätt som den enkla enstegs värmepumpprocessen kan illustreras i potential-temperaturdiagram kan även mera komplicerade typer av processer åskådliggöras.

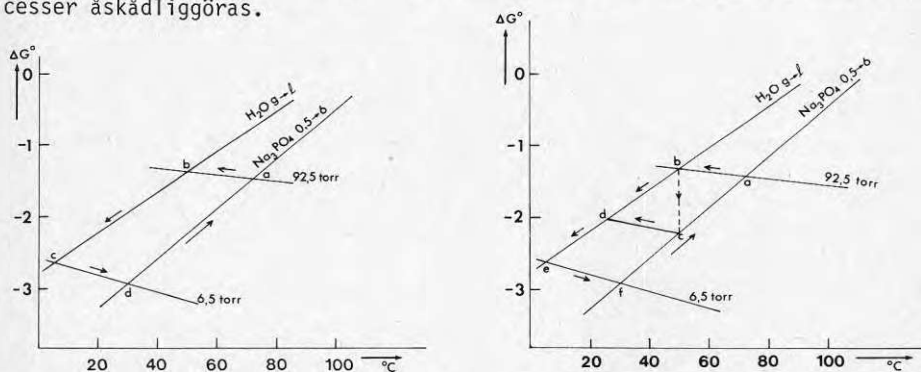


Fig. II:5 a) Illustration av arbetsförloppet i en kemisk värmepump med Na_3PO_4 som absorptionsmedium med direkt utnyttjande av kondensationsvärme. b) med utnyttjande av kondensationsvärme i första steget (a-b) för desorption i andra steget (c-d). Absorptionsvärmets uttages vid temperaturen f i absorptionssteget (e-f).

I Fig.II:5.a illustreras ett system där kondensationsvärmets vid desorptionen utnyttjas. Värmepumpprocesser kan här representeras av sammanbindningslinjerna mellan punkterna a, b, c och d. Beskrivning av delstegen i processen:

- a. Desorption av vattenånga
- a-b. Nedkylning av vattenånga längs isobaren 92,5 torr
- b. Kondensation av vatten vid 50°C
- b-c. Nedkylning av flytande vatten till 5°C
- c. Förångning av vatten vid 5°C
- c-d. Uppvärmning av vattenånga längs isobaren $p = 6.5$ torr
- d. Absorption av vattenånga vid 30°C.
- d-a. Uppvärmning av hexahydratet till 75°C

Observera att angivna temperaturer endast är uppskattade då noggranna termodynamiska data för systemet saknas.

Fig.II:5.b illustrerar på samma sätt en process med seriekoppling av desorptionsstegen vid laddning av systemet. Sträckan b-c i denna figur symboliserar värmeväxling mellan kondensations- och desorptionsidan.

Fullständiga potential-temperaturdiagram

Den framställning av jämviktssystemet som ovan har använts är åtskilligt förenklad. I allmänhet finns möjlighet till fler än två kondenserade faser. Det kan finnas andra hydrater och flytande faser. Som tidigare visats är lutningarna på linjerna i potential-temperaturdiagrammet ungefär lika för alla substanser, när båda de kondenserade faserna i reaktionsjämvikten är fasta. Vid en viss temperatur upphör dock existensområdet av den ena fasen och ovanför denna temperatur förekommer alltså en flytande och en fast fas. Vid denna typ av omvandlingar är det i allmänhet den vattenrikare fasen som först uppnår sin översta existens temperatur. I potential-temperaturdiagrammet resulterar en sådan omvandling till flytande fas en minskad lutning av kurvan. Exempel visas i Fig.II:6 och Fig.II:7.

Över den nämnda omvandlingstemperaturen vidtar nu jämviktsskurvan för den mättade lösningen i jämvikt med det lägre hydratet. Kurvan blir här i allmänhet krökt beroende på att lösligheten ändras med temperaturen. En invariant punkt kan i diagrammet beskrivas som skärningspunkten mellan jämviktsskurvan för en mättad lösning och jämviktsslinjen för det fasta hydratparet. Beroende på om jämviktsskurvan för den mättade lösningen före skärningspunkten passerar genom en maximitemperatur eller inte, erhålles ett eutektikum resp. ett peritektikum.

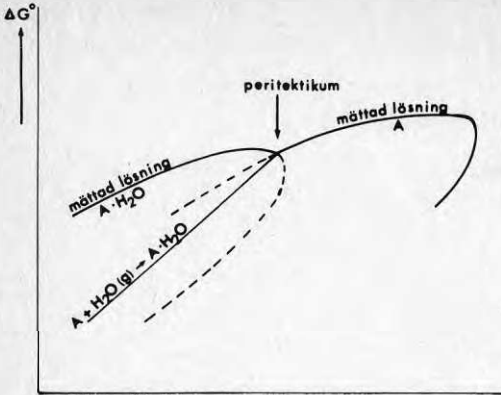


Fig. II:6

Peritektisk fasomvandling i $\Delta G^{\circ}=f(T)$ -diagram. I den peritektiska punkten möts jämviktslinjerna för de fasta faserna och för motsvarande mättade lösningar.

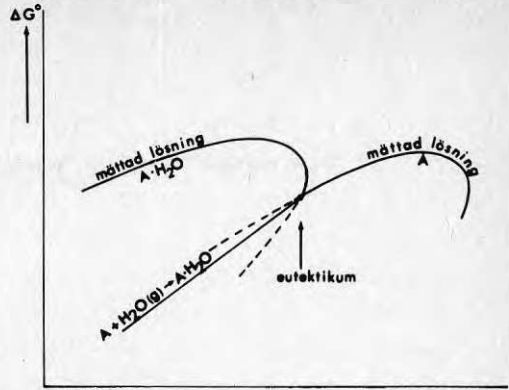


Fig II:7

Motsvarande för en eutektisk omvandling. Här uppträder ett temperaturmaximum (smältpunkten) innan kurvorna för de mättade lösningarna skär varandra.

I Fig.II:8 illustreras förhållandena närmare för några fasjämvikter, som kan uppträda i kalciumkloridsystemet.

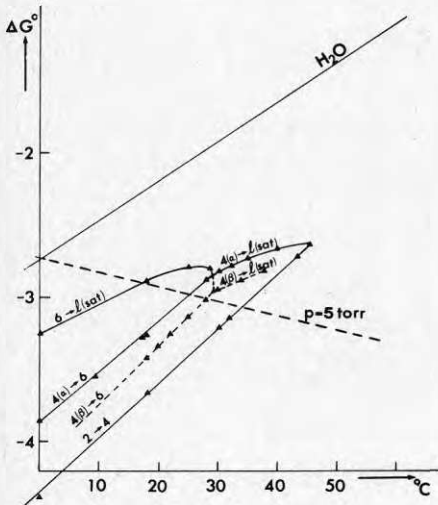


Fig II:8.

$\Delta G^{\circ}=f(T)$ -diagram för en del av $\text{CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ -systemet. 4 β -fasen är metastabil. Isobaren (5 torr) och dess skärningspunkt med jämviktslinjerna visar mellan vilka temperaturer de olika faserna är stabila vid detta ångtryck. Ex. 6-hydrat mellan 17 och 25°C, 4 α mellan 25 och 34°C och 2-hydratet över 34°C. Ångtryck från ref. (22-26)

De i figuren heldragna linjerna visar termodynamiskt stabila jämvikter, medan de streckade linjerna markerar metastabila jämvikter. Här uppträder två peritektika, ett vid ca 29° (jämvikt mellan 6-hydrat, 4-hydrat och mättad lösning), ett vid 45° (jämvikt mellan 4-hydrat, 2-hydrat och mättad lösning). Kurvan för mättad 6-hydratlösning löper genom en metastabil smältpunkt vid 29.6° och

korsar därefter linjen för den metastabila jämvikten mellan 6-hydrat och 4- β -hydrat. Potential-temperaturdiagrammet kan således ge i stort sett samma information om stabilitetsområden som ett vanligt fasdiagram. Men istället för att ge information om stabiliteten som funktion av sammansättning och temperatur ger potential-temperaturdiagrammet en beskrivning av stabiliteten av olika faser som funktion av temperaturen och vattenångans kemiska potential. Genom att lägga in potentiallinjerna för olika vattenångstryck kan man genast avgöra vilka faser som är stabila vid olika temperaturer under det givna ångtrycket. Detta är en synnerligen viktig information för att förutsäga funktionen hos kemiska värmepumpar eftersom sönderdelning till flytande fas i ett absorptionssystem, som bygger på utnyttjandet av fasta faser, kan vara katastrofalt för systemets funktion. Som förut nämnts strävar systemet alltid efter lägsta möjliga kemiska potential för vattnet i systemet. Således kan vid en given temperatur alla absorptionsförlopp som i diagrammet ligger under den givna isobaren ske spontant. Reaktionerna sker då under en minskning av kemiska potentialen. Fig.II:8 visar att övergång från 6-hydrat till flytande fas vid ett ångtryck av 5 torr inte kan ske om temperaturen överstiger 17,5°C. Dehydratisering av hexahydratet till tetrahydrat vid detta ångtryck kan således inte ske förrän vid 25,5°. Överskrider temperaturen vid dehydratiseringen 29,6°C smälter det kvarvarande hexahydratet vid passage av den metastabila jämviktskurvan för hexahydratet. Vid 34,0°C upphör existensområdet för 4-hydratet och dehydratisering sker därefter till dihydratet.

Fig. II:9 visar ett potential-temperaturdiagram för systemet borsyra-vatten, som utgör ett av de mera intressanta systemen för kemisk värmepumpning.

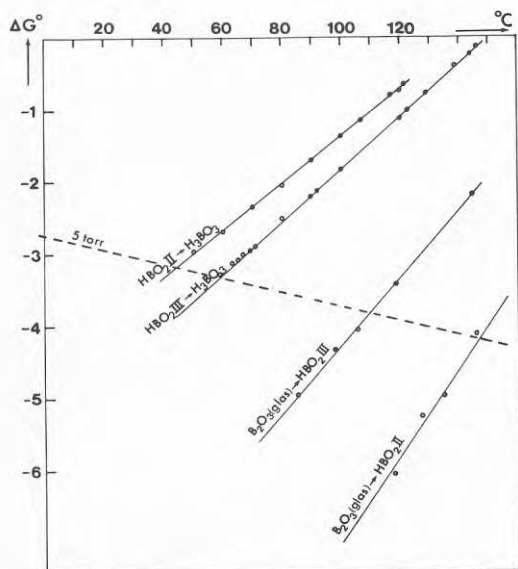


Fig. II:9.
 ΔG° - T -diagram för borsyra-systemet. Samtliga absorptionsjämvikter som normalt uppträder i systemet är metastabila. 5-torr-isobaren visar skärningspunkter vid ca 47, 60, 110 och 150°C.

Jämviktslinjerna i detta diagram är liksom det nyss presenterade kalciumkloridsystemet beräknade ur ångtrycksdata hämtade ur litteraturen, ref. (14-16). I diagrammet är uppritat två jämviktslinjer för hydratisering av metaborsyra (HBO_2) och två jämviktslinjer för hydratisering av borsyreanhydrid. Detta beror på att det finns två former av metaborsyra, här betecknade med II resp. III. Båda dessa är metastabila i förhållande till den form av metaborsyra som betecknas med I. Mätvärden för $\text{HBO}_2(\text{I})$ finns emellertid inte angivna i litteraturen. $\text{HBO}_2(\text{III})$ är den som bildas lättast vid dehydratisering av borsyra.

Den minst stabila formen är den som hydratiseras lättast, d.v.s. har det lägsta ångtrycket. Diagrammet visar att vid dehydratisering vid 5 torr måste temperaturen ligga i det smala intervallet $45-60^\circ$ för att endast $\text{HBO}_2(\text{II})$ skall bildas. Mellan 60 och 110° dehydratiseras borsyran till $\text{HBO}_2(\text{III})$. Över 110° dehydratiseras $\text{HBO}_2(\text{III})$ ytterligare och bildar borsyreanhydrid (glas). Den teoretiska temperaturhöjningen vid absorptionsvärmepumpning med $\text{HBO}_2(\text{III})$ är ca 60° , med $\text{HBO}_2(\text{II})$ ca 45° . Detta exempel visar att metastabila faser kan vara av utomordentlig betydelse vid absorptions- och desorptionsförlopp. Den stabila kristallina fasen av borsyreanhydriden bildas över huvudtaget inte normalt. Betydelsen av metastabila faser vid absorptions- och desorptionsförlopp diskuteras även under avsnittet "Absorptions-desorptionskinetik".

II:1.7 $\Delta G^\circ - \Delta H^\circ$ -KORRELATION FÖR VATTENABSORPTION

När gasformigt vatten kondenseras till det flytande tillståndet är denna process förknippad med en ändring i entalpi ΔH och en ändring i entropin ΔS . Om kondensationen sker vid jämvikt är ändringen i fri energi $\Delta G = 0$. Vid jämvikt gäller därför att $\Delta H = T\Delta S$. ΔS är ändringen i entropi när gasformigt vatten vid det givna trycket övergår till bundet tillstånd i den flytande fasen. När vattenmolekylerna förlorar den rörlighet de har i gasfasen, minskar entropin drastiskt. Ju mindre rörlighet vattenmolekylerna har i den kondenserade fasen desto lägre blir entropin. Entropiminskningen, när vattenånga vid sitt standardtillstånd av 1 atm och 25°C övergår till flytande vatten, är 28.41 cal/mol, K . Om vattenången i stället binds i fast fas där vattenmolekylerna får än mindre rörlighet bör entropiminskningen vara motsvarande större. Att så är fallet bekräftas också av litteratordata. Således är entropiändringen vid absorption av vatten på salter och oxider i genomsnitt ca -35.2 cal/mol, K vid standardtillståndet och 25°C med små variationer upp och ned från detta värde. Reaktionen mellan gasformigt vatten och salter tycks utgöra en i det närmaste isoentropisk serie. För en isoentropisk serie gäller att den fria energiändringen är linjärt korrelerad med ändringen i entalpi. En sådan korrelation vore av stort värde för att få en över-

blick över olika salhydraterns och oxiders lämplighet som absorptionsmedia vid kemiska värmepumpar och andra energitransformationsprocesser. Den fria energiändringen vid absorption utgör det arbete som teoretiskt kan utvinnas vid en absorptionsprocess. Kännedom om fria energiändringen och entropiändringen ger också möjlighet att bestämma jämviktsångtrycket för substansen vid olika temperaturer och därmed också det temperatursprång som kan erhållas vid absorptionsvärmepumpning med substansen i fråga. ΔG^0 -värden är emellertid relativt sparsamt förekommande i litteraturen, medan bildningsvärmen ur vilka absorptionsvärmen kan beräknas är bestämd för de flesta kända salhydrater. Om korrelationen mellan ΔG^0 och ΔH^0 för absorption på salhydrater och oxider har generell giltighet kan vi alltså med ett standardtabellvärde erhålla en snabb överblick över vilka möjligheter det finns att finna lämpliga absorptionsmedier bland kända fasta substanser.

För att testa korrelationens giltighet har i Fig.II:10 $\Delta G_a^0(298.16)$ avsatts som funktion av $\Delta H_a^0(298.16)$ för salhydrater och hydroxider, som är nämnda i NBS Circular 500,(ref.(27)).

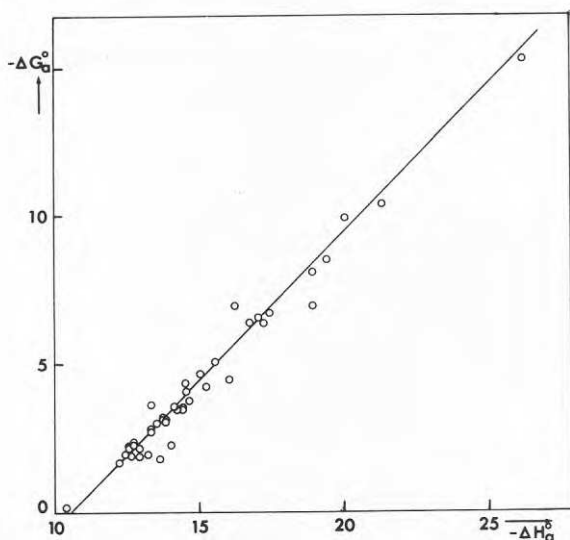


Fig. II:10. Korrelationsplot mellan ΔG^0 och ΔH^0 för absorption av vattenånga i fasta ämnen vid 25°C. Värdena är beräknade ur standardbildningsentalpier och standardbildningsarbeten givna i tabellverket "Selected Values of Thermodynamic Constants" Ref.(27).

Som framgår av figuren är korrelationen tillräckligt tillfredsställande för att utgöra en bas för en grov uppskattning av ΔG^0 -värden ur givna ΔH^0 -värden. Den bästa linjen genom punkterna beskrivs av ekvationen:

$$\Delta G_a^0 = 0.96(\Delta H_a^0 + 10.5) \quad [\text{kcal/mol H}_2\text{O}] \quad \text{...../II:26/}$$

Korrelationen har emellertid inte större noggrannhet än att ekvationen lika-
väl kan skrivas

$$\Delta G_a^0 = \Delta H_a^0 + 10.5 \quad [\text{kcal/mol H}_2\text{O}] \quad \text{...../II:27/}$$

Vid jämförelse mellan denna räta linjes intercept 10.5 och vattnets kondensa-
tionsvärme $\Delta H_C = -10.52$ vid 25°C framgår att ΔG^0 för absorptionen kan appro-
ximeras till ΔH_h . ΔH_h är det s.k. hydratiseringsvärmets för saltet i fråga
 $\Delta H_h^0 = \Delta H_a^0 - \Delta H_C^0$, d.v.s. den värmemängd som erhålles när en mol flytande vat-
ten reagerar med fast salt och bildar ett nytt fast salt. Denna enkla form
av korrelation är tämligen oväntad men underlättar givetvis uppskattningen av
 ΔG_a^0 . ΔG_a^0 kan således uppskattas som skillnaden i upplösningsvärmena för de
två fasta salterna involverade vid absorptionen räknat per mol vatten.
Observera att ovanstående angivna termodynamiska funktioner er hänfödda till
referenstemperaturen $T_0 = 298.16\text{K}$.

II:1.8 SAMMANSTÄLLNING ÖVER TERMODYNAMISKA DATA FÖR HYDRATSYSTEM

I Tabell I har ovanstående enkla korrelationsformel använts för att beräkna
några storheter som är intressanta vid kemisk värmepumpning för sådana hydra-
ter där ΔH^0 kan beräknas ur värden på bildningsentalpierna givna i tabellver-
ket NBS Circular 500 (27). Ur detta tabellverk har gjorts ett urval av salt-
hydrater som överensstämmer med det urval som upptagits i 'Handbook of Physics
and Chemistry' (29) - undantag har gjorts för föreningar som innehåller säll-
synta metaller, och vidare har dubbelsalter, som upptagits i tabellverket,
ej heller medtagits. Tabellen är för överskådlighetens skull ordnad efter
sjunkande absolutvärden på ΔG^0 vid absorption. Förklaring till de olika stor-
heterna använda i tabellen och beräkningsgången för dess erhållande, anges
här nedan.

Salt:

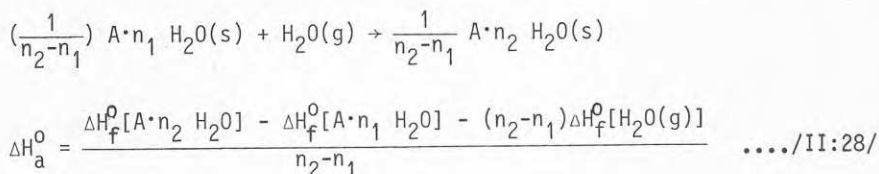
Här ges den kemiska formeln för det vattenfria saltet, sådant det anges i
tabellverket.

n_1 : denna kolumn anger antal vatten räknat på den angivna formeln för den
vattenfattigare fasen i absorptionssteget.

n_2 : kolumnen anger antal vatten per formelenhet för den vattenrikare fasen i
absorptionsförloppet.

ΔH_a^0 : anger ändringen i entalpi vid ämnens standardtillstånd vid 25°C vid
vattenabsorptionen räknat per mol absorberat vatten. ΔH_a^0 har beräknats ur

bildningsentalpierna för de två involverade fasta ämnen som deltar i absorptionsförloppet enligt följande reaktionsformel



ΔG_a^0 : denna kolumn anger värdet av ΔG_a^0 erhållet enligt korrelationsformel given ovan. ΔG_a^0 är således det uppskattade värdet på fria energiändringen då en mol vatten absorberas enligt reaktionsformeln ovan vid 298°C och ämnen befinner sig i sina standardtillstånd.

ΔG_{1itt}^0 : anger fria energiändringen vid absorption vid standardtillstånden och 298°C erhållna genom beräkning ur värden angivna på fria bildningsenergin för de involverade fasta faserna. ΔG_{1itt}^0 har beräknats analogt med ΔH_a^0 enligt formeln

$$\Delta G_a^0 = \Delta G_{1itt}^0 = \frac{\Delta G_f^0[A \cdot n_2 H_2O] - \Delta G_f^0[A \cdot n_1 H_2O] - (n_2-n_1)\Delta G_f^0[H_2O(g)]}{n_2-n_1} \dots./II:29/$$

De beräknade värdena på ΔG_{1itt}^0 har använts för att erhålla korrelations sambandet mellan ΔG_a^0 och ΔH_a^0 .

ΔT_5 : denna kolumn anger den temperaturskillnad som med de beräknade värdena på ΔH_a^0 och ΔG_a^0 erhålls mellan rent vatten vid temperaturn 5°C och det angivna absorptionsparet vid tryckjämvikt mellan systemen. Beräkningen av ΔT_5 framgår av ekv./II:21/

Q : denna kolumn anger den värmemängd uttryckt i kWh som totalt erhålls när vatten absorberas i den vattenfattigare fasen tills systemet helt har övergått till den vattenrikare fasen i reaktionssteget. Värmemängden är beräknad på sådan mängd av substans att systemet när det helt har övergått till den vattenrikare formen upptar volymen en liter.

Beräkningsgång:

$$Q = - \frac{(n_2-n_1)\Delta H_a^0 \cdot \rho_2}{M_2} \dots...../II:30/$$

där ρ_2 är tätheten för den vattenrikare fasen och M_2 molvikten för den vattenrikare fasen. Tätheterna för faserna har, när så är möjligt, direkt tagits ur Handbook of Physics and Chemistry (29). När de nödvändiga tätheterna

inte funnits angivna i tabellverket har de beräknats ur tätheten för ett annat hydrat (eller det vattenfria saltet), vars täthet är angiven enligt

$$\rho_2 = \frac{M_2}{v_2} = \frac{M_2}{v_0 + (n_2 - n_0) \cdot 15} = \frac{M_2}{\frac{M_0}{\rho_0} + (n_2 - n_0) \cdot 15} \quad \dots\dots/II:31/$$

där v_2 är molvolymen för aktuellt ämne, v_0 är molvolymen för hydrat med känd täthet, n_0 = antal vatten i hydrat med känd täthet M_0 = molekylvikten för ämne med känd täthet och ρ_0 är den kända tätheten. Vid beräkningen antas att molvolymen för ett ämne ökar med 15 cm^3 per mol absorberat vatten. Värdet 15 för partiella molvolymen av vatten i fasta salter är alltså något mindre än molvolymen för rent flytande vatten ($18 \text{ cm}^3/\text{mol}$) och utgör efter en kontroll en god approximation till verkliga förhållanden. Det skall observeras att energilagringstätheten erhållen på detta sätt inte inkluderar det nödvändiga utrymmet för vattenmolekylernas transport genom saltet. Praktiskt erhållbara lagringstätheter blir därigenom avsevärt mindre.

Q_{tot} : i denna kolumn anges det totalt utvecklade absorptionsvärmets i reaktionssteget inklusive samtliga kända reaktionssteg med större reaktionsvärmen. Liksom för Q är värmemängden angiven i kWh per liter fullständigt hydratiserat salt.

Beräkningsgång:

$$Q_{\text{tot}} = - \frac{\rho_n}{M_n} [\Delta H_1 \cdot \Delta n_1 + \Delta H_2 \cdot \Delta n_2 + \dots \Delta H_n \cdot \Delta n_n] \quad \dots\dots/II:32/$$

där ΔH_i anger absorptionsvärmets i det i :te absorptionssteget och Δn_i är antalet vatten absorberade i i :te reaktionssteget. ρ_n och M_n är tätheten resp. molekylvikten i det sista reaktionssteget. I de fall där utgångstillståndet inte utgörs av det vattenfria saltet har antalet vatten i det vattenfattigare saltet angetts inom parentes i kolumnen.

ANM. I vissa fall saknas täthetsdata, därvid har Q och Q_{tot} angivits i kWh per kilo substans av det högsta hydratet i reaktionssteget. Dessa värden är utmärkta med en asterisk i tabellen.

T_s : i denna kolumn anges den högsta temperatur vid vilken det högre hydratet i reaktionssteget är stabilt. T_s anger således peritektiska eller eutektiska omvandlingstemperaturer vid jämviktsångtrycket. I vissa fall anges här smältpunkten för det högre hydratet. Angivelserna har tagits ur Landoit-Börnsteins tabellverk(28) samt ur Handbook of Physics and Chemistry(29). Kännedom om

sönderdelningstemperaturen är av väsentlig betydelse för att bilda sig en uppfattning om reaktionsstegets lämplighet för absorptionsvärmepumpning. Om temperaturen under absorptions- eller desorptionsförloppet vid något tillfälle uppnår sönderdelningstemperaturen bildas nämligen flytande faser, som kan äventyra systemets fortsatta funktion.

Riktigheten av beräknade värden angivna i tabellen beror på huruvida följande kriterier kan anses uppfyllda:

1. *Korrelationen äger generell tillämpbarhet.* Som framgår av Fig.II:10 förekommer avsevärda avvikelser från korrelationen för enskilda salter. Detta kan givetvis tydas till att sådana avvikelser verkligen förekommer, men kan också bero på dålig noggrannhet i använda litteraturdata. I litteraturen angivna ΔG_f^0 -värden har delvis erhållits från C_p :s temperaturberoende från 0-298K, och delvis från mätningar av ångtryck, medan ΔH_f^0 -värden har erhållits ur C_p :s temperaturberoende från 0-298K, ur bestämning av upplösningsvärme eller ur jämviktsångtryckets temperaturberoende. För närmare upplysning om hur de termodynamiska värdena har erhållits, hänvisas till den originallitteratur, som är refererad i (27). Observera att de flesta mätningar är av mycket gammalt datum. Någon kritisk granskning av tabelldata har inte skett.

2. *Alla hydratiseringssteg är kända.* Detta är inte alltid fallet. I de fall där det finns mellanliggande hydratiseringssteg i vilket hydratiseringsvärmemet inte har kunnat erhållas i litteraturen blir värdena missvisande. Det angivna hydratiseringssteget skulle då egentligen ha uppdelats på två (eller fler), med ett ΔH_a^0 -värde för det första steget, som är högre än det angivna och ett annat för det andra steget som är lägre än det angivna. De i tabellen uträknade värdena utgör ett slags medelvärden över de verkliga stegen.

På grund av det stora värde som den typ av korrelation som här undersökts har för att förutsäga termodynamiska data är det väsentligt att korrelationens giltighet och gränserna för dess noggrannhet ingående testas med ΔH^0 -värden erhållna från kalorimetriska mätningar av upplösningsvärmerna för väldefinierade hydrat och ΔG^0 -värden erhållna ur tillförlitliga ångtrycksdata. Desorptionsvärmerna erhållna från DSC (differential scanning calorimetry) bör inte användas då slutprodukten vid dehydratiseringen kan vara dåligt definierad.

I Tabell II har de salhydrater listats som vid beräkningen ger negativa ΔT . Negativa temperaturökningar vid absorption kan givetvis inte förekomma i verkligheten. Sådana värden skall antingen tolkas så att saltet inte är stabilt vid $+5^{\circ}\text{C}$ och rådande ångtryck (ca 6.5 torr), dvs det flyter sönder (delikviserar) under dessa förhållanden, eller så att avvikelser från korrelationen gäller (felaktiga data eller verkliga avvikelser).

TABELL I

Absorption av vatten i oorganiska salter. Data beräknade ur korrelationsfunktion.

ΔT_5 [grad]	Salt	n_1	n_2	ΔH_a^0 kcal mol H_2O	ΔG_a^0 kcal mol H_2O	ΔG_{litt}^0 kcal mol H_2O	Q kWh/l	Q_{tot} kWh/l	T_s
1053	K ₂ O	0	1	-59.4	-48.7		1.25	1.25	360 m [†]
676	FeCl ₂	0	2	-42.6	-32.0		1.43	1.43	>100
505	BaO	0	1	-35.0	-24.5		0.97	0.97	-
505	AlF ₃	0	0.5	-35	-24.5		0.57		-
455	Li ₂ O	0	1	-32.7	-22.2		1.20	1.20	924 d ^{††}
405	Cr ₂ O ₃	0	1	-30.4	-20		0.81	0.81	-
403	SrO	0	1	-30.4	-19.9		1.05	1.05	710 d
342	CaCl ₂ ·3CaO	1	3	-27.7	-17.2		0.19*	0.19 ⁽¹⁾	-
307	CaO	0	1	-26.1	-15.6	-15.26	0.92	0.92	580
242	Cr ₂ O ₃	1	2	-23.2	-12.7		0.46	1.06	-
231	Zr(SO ₄) ₂	0	1	-22.7	-12.2		0.25	0.25	-
230	Ba(NO ₂) ₂	0	1	-22.7	-12.2		0.34	0.34	115 d
198	AlCl ₃	0	8	-21.3	-10.8	-10.39	1.48	1.48	100 d
174	3CaO·Al ₂ O ₃	0	6	-20.2	-9.7		1.58	1.58	700-800 d
174	LiI	0	0.5	-20.2	-9.7		0.26	0.26	-
172	Cr ₂ O ₃	2	3	-20.2	-9.7		0.32	1.17	-
170	MgCl ₂	0	1	-20	-9.4	-9.90	0.41	0.41	-
157	MgO	0	1	-19.4	-8.8	-8.51	0.91	0.91	350 d
150	Zn(NO ₃) ₂	0	1	-19.1	-8.6		0.32	0.32	-
148	Na ₃ HP ₂ O ₇	0	1	-19	-8.5				-
145	ZnSO ₄	0	1	-18.9	-8.4	-6.95	0.37	0.37	-

† smältpunkt enl. ref. (29)

†† sönderdelningstemperatur enl. ref. (29)

145	SrI ₂	0	1	-18.9	-8.4		0.24	0.24	-
144	AlF ₃	0.5	3	-18.9	-8.4	-8.08	0.76	1.04	>100
138	B ₂ O ₃ (amorf)	0	1	-18.6	-8.1		0.56	0.56	176
125	BaI ₂	0	1	-18	-7.5		0.23	0.23	-
121	UO ₂ (NO ₃) ₂	0	1	-17.8	-7.3		0.20	0.20	-
118	CrCl ₂	3	4	-17.7	-7.2		0.20	0.66	-
114	MgBr ₂	0	6	-17.5	-7.0		0.83	0.83	172.4 m
112	UO ₂ (NO ₃) ₂	1	2	-17.4	-6.9	-6.66	0.17	0.34	-
110	SrBr ₂	0	1	-17.3	-6.8		0.27	0.27	345
109	CaCl ₂	0	1	17.3	-6.8		0.30	0.30	260 m
109	Mg(ClO ₄) ₂	0	2	-17.3	-6.7		0.31	0.31	-
107	CuSO ₄	0	1	-17.2	-6.7	-6.36	0.34	0.34	-
103	2CaO·Al ₂ O ₃	0	5	-17.0	-6.5		0.97	0.97	-
103	MgCl ₂	1	2	-17.0	-6.5	-6.57	0.27	0.59	-
101	LiI	0.5	1	-16.9	-6.4		0.18	0.40	129.9
98	LiBr	0	1	-16.8	-6.3		0.48	0.48	-
96	Al ₂ (SO ₄) ₃	0	6	-16.7	-6.2	-6.38	0.54	0.54	-
96	BaBr ₂	0	1	-16.7	-6.2		0.25	0.25	350
96	Na ₂ Se	0	4.5	-16.7	-6.2		0.76	0.76	-
96	NiBr ₂	0	3	-16.7	-6.2		0.66	0.66	52
92	MnSO ₄	0	1	-16.5	-5.9		0.33	0.33	117
85	MgCl ₂	2	4	-16.2	-5.7	-6.95	0.38	0.82	181.5
85	Mg(ClO ₄) ₂	2	4	-16.2	-5.6		0.23	0.47	-
85	CoO	0	1	-16.2	-5.7		0.73	0.73	-

ΔT_5 [grad]	Salt	n_1	n_2	ΔH_a^0 kcal mol H ₂ O	ΔG_a^0 kcal mol H ₂ O	ΔG_{litt}^0 kcal mol H ₂ O	Q kWh/l	Q _{tot} kWh/l	T _s
80	Na ₂ B ₄ O ₇	0	4	-16.0	- 5.5		0.52	0.52	-
80	MnO	0	1	-16.0	- 5.5	- 4.46	0.68	0.68	-
80	CuF ₂	0	2	-16.0	- 5.5		0.79	0.79	-
78	SrCl ₂	0	1	-15.9	- 5.4		0.27	0.27	320
78	MnBr ₂	0	1	-15.9	- 5.4		0.29	0.29	-
71	UO ₂	0	2	-15.6	- 5.1		0.46	0.46	-
69	BaO ₂	0	1	-15.5	- 5.0		0.53	0.53	-
69	HBO ₂	0	1	-15.5	- 5.0	- 5.05	0.42	0.42	158.5
67	Ba(ClO ₃) ₂	0	1	- 15.4	- 4.9		0.05*	0.05	-
67	NaOH	0	1	-15.4	- 4.9		0.52	0.52	62
62	K ₂ CO ₃	0.5	1.5	-15.2	- 4.7		0.22	0.22	-
62	Sr(OH) ₂	0	1	-15.2	- 4.7		0.37	0.37	-
62	Zn(NO ₃) ₂	1	2	-15.2	- 4.6		0.21	0.48	51.8
62	CdSO ₄	0	1	-15.2	- 4.7	- 4.21	0.30	0.30	114.5
58	BaCl ₂	0	1	-15.0	- 4.5	- 4.65	0.25	0.25	270
58	Ba(OH) ₂	0	1	-15.0	- 4.5		0.30	0.30	-
58	Na ₂ S	0	4.5	-15.0	- 4.5		0.74	0.74	85
56	CaBr ₂	0	6	-14.9	- 4.3		0.78	0.78	34
56	NiCl ₂	0	2	-14.9	- 4.3		0.52	0.52	-
53	Mg(NO ₃) ₂	0	6	-14.8	- 4.3		0.66	0.66	52.7
53	CoCl ₂	1	2	-14.8	- 4.2		0.26	0.26 ⁽¹⁾	-
53	CoSO ₄	0	6	-14.8	- 4.3		0.79	0.79	64.2
53	LiCl	0	1	-14.8	- 4.3		0.51	0.51	95

51	MgSO ₄	0	4	-14.7	- 4.2		0.64	0.64	-
51	FeCl ₃	0	6	-14.7	- 4.2		0.72	0.72	27.4
49	CdO	0	1	-14.6	- 4.1	- 3.73	0.74	0.74	-
47	Mg(ClO ₄) ₂	4	6	-14.5	- 4.0		0.20	0.67	185-190
47	CaSO ₄	0(α)	0.5	-14.5	- 4.0	- 4.36	0.14	0.14	163
47	LiOH	0	1	-14.5	- 4.0	- 4.06	0.61	0.61	-
45	UO ₂ (NO ₃) ₂	2	3	-14.4	- 3.9	- 3.46	0.13	0.44	113.0
45	CoCl ₂	2	4	-14.4	- 3.8		0.33	0.50 ⁽¹⁾	60
44	(NH ₄) ₂ SO ₃	0	1	-14.4	- 3.9		0.18	0.18	80.8
44	Ba(CN) ₂	0	1	-14.4	- 3.9		0.08*	0.08	-
44	Al(NO ₃) ₃	3	6	-14.4	- 3.9	- 3.49	0.13*	0.13 ⁽³⁾	>100
42	SrI ₂	2	6	-14.3	- 3.8		0.39	0.61	83
42	MgSO ₄	6	7	-14.3	- 3.8		0.11	0.78	23(β)
40	B ₂ O ₃ (c)	0(c)	1	-14.2	- 3.7		0.58	0.58	176
40	SrCl ₂	1	2	-14.2	- 3.7		0.23	0.48	134.4
40	NiCl ₂	2	4	-14.2	- 3.6		0.34	0.70	64.3
40	Ca(NO ₃) ₂	0	2	-14.2	- 3.6	- 3.44	0.35	0.35	51.6
40	CrCl ₂	2	3	-14.2	- 3.7		0.19	0.54	-
40	LiBr	2	3	-14.2	- 3.6		0.23	0.74	4
40	LiI	2	3	-14.2	- 3.7		0.31	1.01	70.5
38	Al ₂ O ₃	0(α)	1	-14.1	- 3.6	- 3.58	0.41	0.41	-
38	(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄	0	1	-14.1	- 3.6		0.21	0.21	-

ΔT_5 [grad]	Salt	n_1	n_2	ΔH_a^0 kcal mol H ₂ O	ΔG_a^0 kcal mol H ₂ O	ΔG_{litt}^0 kcal mol H ₂ O	Q kWh/1	Q _{tot} kWh/1	T _s
38	LiI	1	2	-14.1	- 3.6		0.24	0.56	77
36	ZnSO ₄	6	7	-14	- 3.5	- 2.26	0.11	0.76	24.8
36	LiCl	1	2	-14	- 3.5		0.33	0.68	19.1
33	Zr(OH) ₄	0	1	-13.9	- 3.4		0.25	0.25	-
33	Zr(SO ₄) ₂	1	4	-13.9	- 3.4		0.44	0.68	135-150 d
33	CaCl ₂	1	4	-13.9	- 3.4		0.42	0.60	45.3
33	MgCl ₂	4	6	-13.9	- 3.4		0.25	0.87	116.7
31	Na ₂ S	4.5	5	-13.8	- 3.3		0.07	0.72	-
31	SrBr ₂	1	6	-13.8	- 3.3		0.54	0.67	88.6
31	NiSO ₄	0	6	-13.8	- 3.3	- 3.04	0.76	0.76	84.8
31	CaI ₂	0	8	-13.8	- 3.3		0.67	0.67	41.5
31	CoBr ₂	0	6	-13.8	- 3.3		0.72	0.72	43
31	CuSO ₄	1	3	-13.8	- 3.3	- 3.06	0.36	0.58	-
31	LiBr	1	2	-13.8	- 3.3		0.29	0.64	33.2
31	Cd(NO ₃) ₂	0	2	-13.8	- 3.3		0.33	0.33	56.8
29	Al(NH ₄)(SO ₄) ₂	0	12	-13.7	- 3.2	- 3.11	0.69	0.69	94.5
29	Ba(OH) ₂	1	8	-13.7	- 3.2		0.77	0.89	77.8
29	CaCl ₂	4	6	-13.7	- 3.2		0.25	0.78	29.8
29	KAl(SO ₄) ₂	0	12	-13.7	- 3.2	- 3.15	0.71	0.71	91.5
29	Na ₂ CO ₃	0	1	-13.7	- 3.2		0.38	0.38	112.5
29	Ni(NO ₃) ₂	0	6	-13.7	- 3.2		0.67	0.67	56.7 m
27	BaBr ₂	1	2	-13.6	- 3.1		0.17	0.38	113
27	K ₂ C ₂ O ₄	0	1	-13.6	- 3.1		0.18	0.18	100 d

27	Na ₂ HPO ₄	0	2	-13.6	- 3.1		0.39	0.39	95
27	Na ₂ SiO ₃	0	5	-13.6	- 3.1		0.63	0.63	-
27	ZnBr ₂	0	2	-13.6	- 3.0		0.37	0.37	35
27	LiCl	2	3	-13.6	- 3.1		0.25	0.77	-15.1
27	Li ₂ SO ₄	0	1	-13.6	- 3.1		0.25	0.25	232
27	Cd(NO ₃) ₂	2	4	-13.6	- 3.1		0.25	0.51	48.7
24	Al ₂ O ₃	1	3	-13.6	- 3.0	- 1.80	0.49	0.74	-
24	KF	0	2	-13.5	- 3.0	- 3.00	0.82	0.82	40.2
24	Na ₂ S ₂ O ₆	0	2	-13.5	- 3.0		0.28	0.28	110 d
24	Sr(OH) ₂	1	8	-13.5	- 3.0		0.81	0.94	100 d
24	Zr(OH) ₄	1	2	-13.5	- 3.0		0.20	0.41	-
24	FeCl ₂	2	4	-13.5	- 2.9		0.30	1.26	76.5
22	Na ₂ C ₂ H ₃ O ₂	0	3	-13.4	- 2.9		0.50	0.50	120 d
22	CrCl ₂	0	2	-13.4	- 2.9		0.43	0.43	-
20	BaI ₂	1	2	-13.3	- 2.8		0.15	0.34	98.9 d
20	SrO ₂	0	8	-13.3	- 2.8		0.91	0.91	100 d
20	Zn(C ₂ H ₃ O ₂) ₂	0	1	-13.3	- 2.8		0.14	0.14	-
20	CaSO ₄	0.5	2	-13.3	- 2.7	- 2.81	0.31	0.43	42
20	Co(NO ₃) ₂	0	6	-13.3	- 2.8		0.60	0.60	55
20	CuSO ₄	3	5	-13.3	- 2.8	- 2.71	0.28	0.76	95.5
20	CdCl ₂	0	1	-13.3	- 2.8	- 3.61	0.25	0.25	174
20	LiNO ₃	0	3	-13.3	- 2.8		0.64	0.64	29.6

ΔT_5 [grad]	Salt	n_1	n_2	ΔH_a^0 kcal mol H_2O	ΔG_a^0 kcal mol H_2O	ΔG_{litt}^0 kcal mol H_2O	Q kWh/1	Q_{tot} kWh/1	T_s
18	Ba(CN) ₂	1	2	-13.2	- 2.7		0.07*	0.14	-
18	CaCl ₂ ·3CaO	3	16	-13.2	- 2.6		0.35*	0.46 ⁽¹⁾	-
18	Na ₂ S	5	9	-13.2	- 2.7		0.36	0.88	50
18	Na ₂ S ₂ O ₃	0	5(I)	-13.2	- 2.7		0.53	0.53	48.2
18	ZrO(NO ₃) ₂	2	3.5	-13.2	- 2.7		0.08*	0.08 ⁽²⁾	
18	Mn(C ₂ H ₃ O ₂) ₂	0	4	-13.2	- 2.7		0.40	0.40	
15	BaC ₂ O ₄	0.5	2	-13.1	- 2.6		0.20	0.20 ^(0.5)	
15	BaCl ₂	1	2	-13.2	- 2.6	- 1.95	0.19	0.42	102.1
15	Ba(ClO ₄) ₂	0	3	-13.1	- 2.6		0.12*	0.12	-
15	Na ₂ CrO ₄	0	4	-13.1	- 2.6		0.52	0.52	68
15	CoCl ₂	4	6	-13.1	- 2.5		0.25	0.65 ⁽¹⁾	50
15	Pb(C ₂ H ₃ O ₂) ₂	0	3	-13.1	- 2.5		0.31	0.31	75 d
13	Al ₂ (SO ₄) ₃	6	18	-13.1	- 2.5		0.46	0.76	86.5
13	BaO ₂	1	8	-13	- 2.5		0.77	0.90	100
13	Na ₃ PO ₄	0	12	-13	- 2.4		0.77	0.77	45.5
13	SrCl ₂	2	6	-13	- 2.5		0.44	0.69	61
13	UO ₂	1	2	-13	- 2.5		0.28	0.61	-
11	Ba(C ₂ H ₃ O ₂) ₂	0	3	-12.9	- 2.4		0.29	0.29	-
11	Na ₃ AsO ₄	0	12	-12.9	- 2.4		0.75	0.75	86.3 m
11	Na ₂ B ₄ O ₂	5	10	-12.9	- 2.4		0.34	0.74	58.5
11	NaCN	0	2	-12.9	- 2.4		0.35*	0.35	34
11	Na ₂ P ₂ O ₇	0	10	-12.9	- 2.4		0.61	0.61	79.5
11	Na ₂ S ₂ O ₃	0	5(II)	-12.9	- 2.4		0.52	0.52	30.2

11	UO ₂ (NO ₃) ₂	3	6	-12.9	- 2.4	- 2.13	0.25	0.57	58.6
11	CuBr ₂	0	4	-12.9	- 2.3		0.57	0.57	18
11	Ca(NO ₃) ₂	2	4	-12.9	- 2.4	- 1.86	0.13	0.48	32.7
9	CaOCl ₂	0	1	-12.8	- 2.3		0.10*	0.10	-
9	Na ₂ B ₄ O ₇	4	5	-12.8	- 2.3		0.09	0.55	60 d; 75 m
9	NaBr	0	2	-12.8	- 2.3		0.47	0.47	50.8
9	Na ₂ CO ₃	1	7	-12.8	- 2.2		0.58	0.68	35.3
9	Na ₂ HPO ₄	2	7	-12.8	- 2.3		0.47	0.67	48.3
9	Na ₂ HPO ₄	7	12	-12.8	- 2.3		0.32	0.76	35.2
9	SrI ₂	1	2	-12.8	- 2.3		0.14	0.35	-
9	MgSO ₄	4	6	-12.8	- 2.2		0.22	0.73	68
9	NiCl ₂	4	6	-12.8	- 2.2		0.24	0.78	28.8
9	CoSO ₄	6	7	-12.8	- 2.3		0.10	0.82	43.3
9	FePO ₄	0	2	-12.8	- 2.3		0.44	0.44	d
6	KF	2	4	-12.7	- 2.2		0.36	0.75	17.7
6	Na ₂ SiO ₃	5	9	-12.7	- 2.2		0.31	0.73	46.8
6	Zn SO ₄	1	6	-12.7	- 2.2	- 2.38	0.57	0.73	70
6	CdCl ₂	1	2.5	-12.7	- 2.2	- 2.25	0.32	0.55	34
4	As ₂ O ₅	0	4	-12.6	- 2.1		0.52	0.52	30
4	Na ₂ SO ₃	0	7	-12.6	- 2.1		0.63	0.63	33.4
4	Zn(NO ₃) ₂	2	4	-12.6	- 2.1		0.42	0.98	37
4	NiSO ₄	6	7	-12.6	- 2.1		0.10	0.77	30.7
4	CaHPO ₄	0	2	-12.6	- 2.1	- 1.91	0.39	0.39	> 40

ΔT_5 [grad]	Salt	n_1	n_2	ΔH_a^0 kcal mol H_2O	ΔG_a^0 kcal mol H_2O	ΔG^0 kcal mol H_2O	Q kWh/l	Q_{tot} kWh/l	T_s
2	$(NH_4)_2HPO_4$	0	3	-12.5	- 2		0.35	0.35	< 10
2	Na_2SO_4	0	10	-12.5	- 1.9	- 2.18	0.66	0.66	32.4
2	$Sr(NO_3)_2$	0	4	-12.5	- 2		0.45	0.45	31.3
2	ZnO	0	1(I)	-12.5	- 2		0.45	0.45	125 d
2	$MnSO_4$	1	5	-12.5	- 2.0		0.51	0.67	23.9
2	$CdBr_2$	0	4	-12.5	- 2.0	- 2.24	0.52	0.52	36
2	$Co(IO_3)_2$	0	2	-12.5	- 2.0		0.26	0.26	65
-	NiO	1	1	-12.4	- 1.9	- 1.96			230 d
-	CaC_2O_4	0	2	-12.2	- 1.7	- 1.66			-
-	$CaSO_4$ (anhydrit)		0.5	-10.3	+ 0.2	- 0.28			163 d

Tabell II Salthydrater med negativa ΔT -värden

Salt	n_1	n_2	ΔH_a^0	ΔG_a^0	ΔT
BaI ₂	2	2.5	-12.4	-1.9	-0.3
MnSO ₄	5	7	-12.4	-1.9	-0.3
Ni(IO ₃) ₂	0	2	-12.4	-1.9	-0.3
NiO	0	1	-12.4	-1.9	-0.3
Na ₂ CO ₃	7	10	-12.4	-1.9	-0.3
(NH ₄) ₂ AsO ₄	0	3	-12.4	-1.8	-0.3
BaC ₂ O ₄	2	3.5	-12.3	-1.8	-2.6
Ca(C ₂ H ₃ O ₂) ₂	0	1	-12.3	-1.8	-2.6
CuO	0	1	-12.3	-1.8	-2.6
NaHSO ₄	0	1	-12.2	-1.7	-4.8
CaC ₂ O ₄	1	2	-12.2	-1.7	-4.8
SnO	0	1	-12.1	-1.6	-7.0
ZrO(NO ₃) ₂	3.5	6	-12.1	-1.6	-7.0
BaI ₂	2.5	7	-12.0	-1.5	-9.3
Na ₃ HP ₂ O ₇	1	6	-11.7	-1.2	-16.0
Ca(NO ₃) ₂	2	3	-11.4	-0.9	-22.7
Na ₂ HPO ₃	0	5	-11.4	-0.9	-22.7
Na ₂ Se	4.5	9	-11.3	-0.8	-25.0
Sr(C ₂ H ₃ O ₂) ₂	0	0.5	-11.2	-0.7	-27.2
FePO ₄	2	4	-11.2	-0.7	-27.2
MnI ₂	0	1	-10.8	-0.3	-36.2
Co(IO ₃) ₂	2	4	-10.7	-0.2	-38.40
Ni(IO ₃) ₂	2	4	-10.6	-0.1	-40.6
CaSO ₄ (anh.)	0	0.5	-10.3	+0.2	-47.4
MnBr ₂	1	4	- 9.9	+0.6	-56.3
CaC ₂ O ₄	0	1	- 9.1	+1.4	-74.3
MnC ₂ O ₄	2	3	- 9.0	+1.5	-76.5
MnI ₂	1	2	- 8.8	+1.7	-81.0
MnI ₂	2	4	- 8.7	+1.8	-83.2
NaH ₂ PO ₃	0	2.5	- 8.4	+2.2	-89.9
MnC ₂ O ₄	0	2	- 7.4	+3.1	-112.3
MnCl ₂	2	4	- 7.4	+3.2	-112.3
Mn(NO ₃) ₂	0	3	- 5.1	+5.4	-163.9
MnI ₂	4	6	- 4.0	+6.6	-188.5

II:1.9 STATISTISK BEARBETNING AV DATA FÖR ABSORPTIONSMEDIA

Det kan vara av intresse att se hur de kända kemikalierna fördelar sig efter beräknade temperaturökningar i det kemiska värmepumpsystemet. I Fig. II:11.a har därför frekvensfunktionen φ för ΔT uppritats.

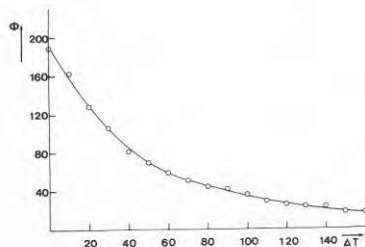
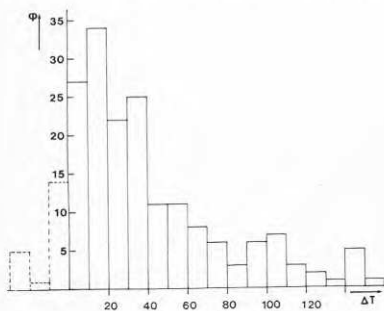


Fig II:11.

- a) Frekvensdiagram för salter och oxider med olika beräknade ΔT vid absorptionsvärmepumpning enligt Tabell I. (Negativa ΔT är fiktiva)
 b) Fördelningsdiagram för salter med beräknat ΔT överstigande givet värde.

Av figuren framgår att salterna är relativt jämt fördelade i intervallet 0 - 30°C, därefter avtar antalet tillgängliga salter för högre ΔT relativt snabbt. Således finns endast tio salter i temperaturintervallet 50-60°C och sex salter i temperaturintervallet 90-100°C. I Fig. II:11.b har fördelningsfunktionen, Φ , för temperaturökningar uppritats. Funktionen anger antalet tillgängliga salter med ΔT högre än angivet värde. Således finns ca 120 salter med ΔT större än 20°, medan det finns ca 60 salter med ΔT större än 50°.

II:1.10 SLUTSATSER

Det skall först än en gång framhållas att data är angivna i Tabell I utan att någon kritisk granskning av källorna annan än den som gjorts vid NBS vid urvalet har skett. Begränsningarna har f.ö. angetts på sid.34. Den lista på salhydrater och oxider som erhållits ur korrelationen mellan ΔG_a och ΔH_a bör alltså inte användas för att dra säkra slutsatser om ett specifikt ämne och dess användbarhet som absorptionsmedium för kemiska värmepumpar. Härför är såväl data som den använda korrelationen alltför onoggranna. Däremot kan den ge en grov uppskattning om var lämpliga substanser är att finna inom olika temperaturområden och vilka energilagringstätheter man överhuvudtaget har att vänta. Med denna reservation kan ändå en översiktlig granskning av några av de föreningar i tabellen som verkar mest intressanta från energilagringssynpunkt vara på sin plats.

Av Tabell I framgår att natriumsulfid (Na_2S) tycks vara unik när det gäller såväl lagringstäthet som temperaturlyft. Den teoretiska lagringstätheten är 0.74 kWh/l i ett enda steg med beräknad ΔT av 58 grader. Substansen har kommit till användning i Tepidus energilagringssystem ref.(31). Det finns emellertid flera ämnen som uppvisar liknande värden på energilagringstätheten, men dessa är i huvudsak oxider med relativt mycket högre regenereringstemperatur. I åtskilliga fall är dock angivna lagringstätheter och temperaturlyft missvisande eftersom inte alla steg vid absorptionen varit kända.

Amorf borsyreanhydrid (B_2O_3) ger en lagringstäthet av 0.56 kWh/l i sitt första steg med $\Delta T=138^\circ$ och 0.42 kWh i sitt andra hydratiseringssteg med beräknad temperaturlyft av 69° . Tillsammans ger dessa två steg en energilagringstäthet väl så hög som hos natriumsulfid. Magnesiumbromid (MgBr_2) ger en lagringstäthet av 0.83 men hydrolyseras lätt. LiBr (0-1) ger 0.48 kWh/l och $\Delta T=98^\circ$. Aluminiumsulfat ger 0.54 kWh/l men det är känt att hydratiseringen sker i flera steg. Natriumselenid (Na_2Se) liknar natriumsulfid men ger högre temperaturlyft. Värdena på natriumtetraborat (0-4) är missvisande eftersom hydratiseringen sker i 2-3 steg. Manganoxids (MnO) hydratisering leder till en energilagringstäthet av 0.68 kWh/l och en temperaturskillnad på 80 grader enligt korrelationen men 60 grader enligt ΔG° -värdet. Kopparfluorid hydratiseras med två vatten och ger en lagringstäthet av 0.79 kWh/l och ΔT av 80° . Natriumhydroxid (NaOH) ger 0.52 kWh/l och ett temperatursprång på nära 70 grader men 1-hydratet flyter sönder vid 62°C . Kalciumbromid (CaBr_2) tycks ha en god lagringstäthet, men den hydratiseras i flera steg än vad som angivits, vilket också gäller magnesiumnitrat. Koboltsulfat ger en lagringstäthet av 0.79 - dock måste koboltsalter anses alltför dyrbara. Järnklorid (FeCl_3) hydrolyseras lätt, dessutom sker hydratiseringen i flera än de angivna stegen. Salter med mycket höga ΔH hydrolyseras i allmänhet. I de fall där flyktiga syror bildas vid hydrolysen kan detta leda till irreversibiliteter i absorptions-desorptionsförloppet. Detta gäller framförallt halogenider, nitrater, sulfater och sulfider av flervärda metalljoner - speciellt sådana med liten jonradie. Sådana ämnen är således inte lämpade att användas vid högre temperaturer. Bland dessa salter innefattas t.ex. aluminiumfluorid, aluminiumklorid, magnesiumklorid, magnesiumbromid, strontiumbromid, strontiumjodid och eventuellt också aluminiumsulfat i sina första hydratiseringssteg.

Ur listan kan väljas ett antal ämnen som pga beräknat temperaturlyft och lagringstäthet förtjänar ett vidare studium och en kritisk granskning. Bland sådana ämnen är t.ex.: MgCl_2 , Na_2S , CaBr_2 , NiCl_2 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, HBO_2 , LiCl , MgSO_4 , CdO , LiO , NaOH , LiBr , SrI_2 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ och LiI .

Det är sannolikt att ytterligare ett antal tänkbara absorptionsmedia kommer att observeras vid en utökad sökning till dubbelsalter, mineraler och sådana

ämnen som inte är upptagna i det använda tabellverket. Vidare är det troligt att vissa lämpliga ämnen inte observeras pga att de hamnat på fel plats i tabellen. Om man ställer lägre krav på lagringstäthet eller tillåter flytande faser utökas givetvis antalet valmöjligheter.

Faktum kvarstår att det endast tycks finnas ett mycket begränsat antal vattenabsorbenter som samtidigt ger hög energilagringstäthet och för värmepumpning lämpligt temperaturlyft.

II:2.1 URVAL AV NÅGRA INTRESSANTA ABSORPTIONSSYSTEM

Ur den ovan redovisade sammanställningen över termodynamiska data och lagringsegenskaper hos ett stort antal salhydrater (Tabell I) kan göras ett urval av salter med i lagringssammanhang fördelaktiga data och vilka därför är tänkbara arbetssubstanser i en kemisk värmepump.

Data i Tabell I visar emellertid ingenting om kinetiken hos reaktionerna. Ett primärt villkor är dock att kinetiken för reaktionen med vattenånga åtminstone skall vara så snabb att temperaturer i närheten av jämviktstemperaturen skall uppnås, när den torkade sorbenten utsätts för vattenånga.

För att undersöka salhydraters egenskaper i detta avseende har orienterande försök av karaktärens reaktivitetstester utförts för bl.a. följande ur Tabell I valda salter:

aluminiumsulfat, bariumhydroxid, borax, bor(III)oxid, metaborsyra, järn(III)sulfat, kalciumklorid, kalciumsulfat, magnesiumklorid, magnesiumperklorat, magnesiumsulfat, natriumborat, natriumhydroxid, natriumfosfat, natriumkarbonat, natriumsilikat, strontiumhydroxid samt kiselgel och zeoliter.

II:2.2 TERMODYNAMISKA DATA

De urvalskriterier som man har till förfogande för att söka finna lämpliga sorbenter för vattenabsorption är standardtabellverk som Gmelin:Handbuch der Anorganischen Chemie (30), Landholt-Börnstein:Physikalischen Chemischen Tabellenwerk (28) och NBS Selected Values of Thermodynamic Constants (27). Genomgång av dessa tabellverk avseende alla kända substanser, som kan absorbera vatten, utgör ett gigantiskt arbete. Än större blir givetvis uppgiften att kritiskt granska källorna till de givna uppgifterna. I föreliggande arbete har därför sökning efter lämpliga substanser skett genom att söka genom Gmelins tabellverk för mera kända substanser med urvalskriterierna:

- A) lågt ångtryck
- B) tillräckligt stort stabilitetsområde
- C) billig och allmänt förekommande substans
- D) någorlunda stor vattenabsorption

Ofta saknas en eller flera viktiga uppgifter, tex ångtrycksdata, men även sådana ämnen har ibland p.g.a. någon kommentar i tabellverket såsom hygroskopisk, medtagits som kandidat för eventuella fortsatta undersökningar. Under projektets gång har en hel del anteckningar om sådana substanser samlats. Det har emellertid med de resurser som stått till förfogande inte varit möjligt att

följa upp mer än ett fåtal av dem som verkat mest lovande. Jag avstår här att ge detaljerade termodynamiska data över olika system, eftersom en sådan beskrivning ändå skulle bli för begränsad i förhållande till det stora antal system som är möjliga för vattenabsorptionen, därför hänvisas här bara till Tabell I i avsnitt II:1.8, till samtliga exempel, som är givna i form av diagram i avsnitten II:1.3, II:1.4 och II:1.6 samt till de beräkningar, som gjorts i kapitel IV:2. För det system som undersökts mest - $\text{Na}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ - finns inga ångtrycksdata publicerade, däremot finns isobaren för sönderdelning vid 10 torr publicerad (32), se Fig.II:12.

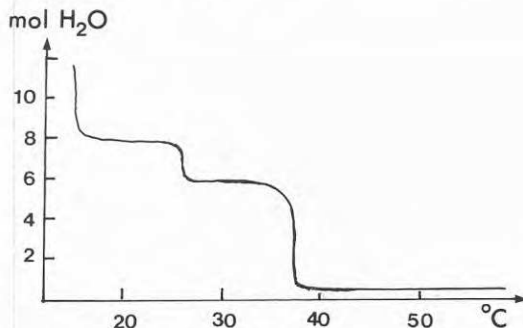


Fig. II:12. Isobar sönderdelningskurva vid 10 torr för en mol natriumfosfat ($\text{o-Na}_3\text{PO}_4$) Ref.(32)

Med hjälp av korrelationen beskriven under avsnitt II:1.7 kan en jämviktskurva enligt Fig.II:5 konstrueras för 0.5 till 6-hydratet. De kemiska värmepump-experiment, som utförts med substansen ifråga bekräftar i stort sett denna jämviktslinje. Vidare har ett ofullständigt fasdiagram för systemet publicerats(33), se Fig. II:13. Även om fasdiagrammet inte ger en klar upplysning om existensområdena för olika hydrater ger det en viss uppfattning om 6-hydratets sönderfallstemperatur.

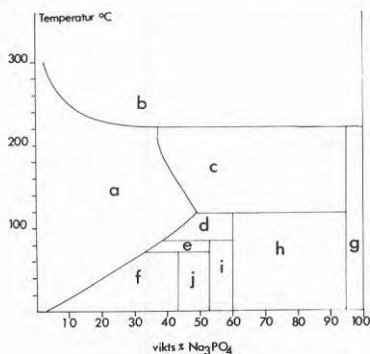


Fig. II:13
Fasdiagram för $\text{Na}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ -systemet konstruerat från data i Ref.(33). I de utmärkta området gäller följande jämvikter:
varvid l betecknar flytande fas och 0, 0.5, 6, 8, 12 fasta faser med motsvarande antal kristallvatten
a(l); b(l+0); c(l+0.5); d(l+6); e(l+8);
f(l+12); g(0+0.5); h(0.5+6); i(6+8);
j(8+12).

II:2.3 REAKTIVITETSTESTER

Experimentell metod

Det torkade saltet utsätts för vattenånga i ett slutet kärl, varvid temperaturen registreras. Efter fullständig absorption torkas saltet och utsätts ånyo för vattenånga.

Apparatur

Flera olika slag av apparatur har använts, representerande olika utvecklingssteg i metodutvecklingen.

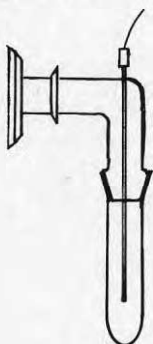


Fig. II:14

Provhållare med provrör för reaktivitetstester. Hållaren har fläns för anslutning till vacuumlinjen (fig. III:4a). Temperaturmätning sker med termoelement.

I Fig.II:14 visas en av de senare försöksupställningarna. Provhållaren är här utformad så att den kan monteras på den vacuumlinje, som är beskriven i Fig.III:4 i kapitel III. Med denna apparatur utfördes även desorptionsförsök i rörugn med provet monterat på vacuumlinjen.

I övrigt har glasapparatur av typ 'destillationsanläggning' använts. Fig.II:15 visar två exempel på apparatur av tidigare modell.

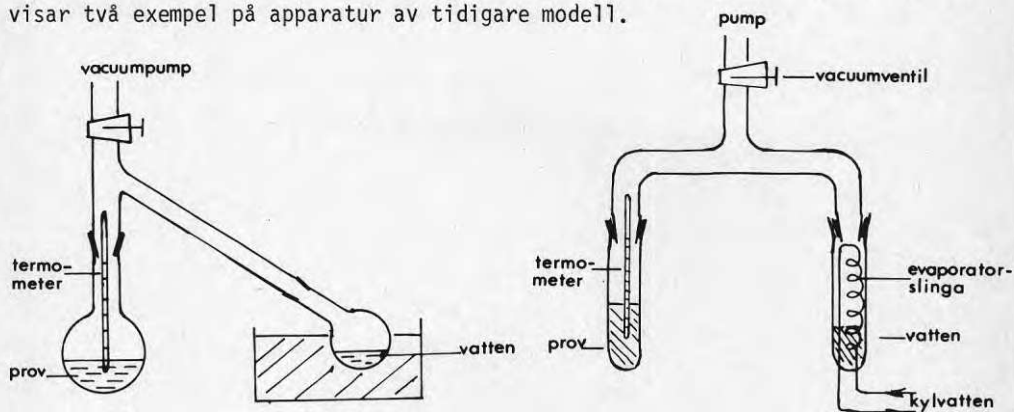


Fig. II:15. Tvåtanksupställningar - typ destillationsanläggning av glas använda vid reaktivitetstester.

Provmängderna har vanligen varit 10-50 g.

Temperaturmätning har skett med termoelement eller termometer.

Torkning av proven före reaktivitetstesten har i allmänhet skett i öppen ugn vid så hög temperatur som möjligt inom det aktuella hydratparets existensområde. I vissa fall har torkningen skett i vacuumugn. Försök att torka i mikrovgugn har i stort sett misslyckats på grund av försvärad temperaturkontroll

Utförande

Det torkade provet placerades i vacuumapparaturen och uppvärmdes under vacuumpumpning. I de första försöksupställningarna fanns ingen möjlighet till avstängning till evaporatordelen. Urgasning av provet skedde därigenom under samtidig vattenförångning på evaporatorsidan, vilket givetvis kan ha försvärat fullständig befrielse från främmande gaser. Efter avstängning av vacuumventilen till pumpen sjönk temperaturen i provet tills det började absorbera vattenånga. I vissa fall stabiliserade sig då temperaturen, i andra fall fortsatte den att sjunka, men med långsammare hastighet. Fortsatt snabbt temperaturfall till omgivningens temperatur tyder på alltför låg reaktionshastighet för att saltet skall anses användbart.

Resultatöversikt

Absorptionsförloppet

Flera av de undersökta ämnena visade sig reagera så trögt att mycket små temperaturökningar i jämförelse med de teoretiska kunde uppmätas. I andra fall sjönk temperaturen snabbt efter den första absorptionen. Typiskt för dessa ämnen var också att temperaturen åter ökade efter det att ämnet pumpats ur till vacuum och åter utsattes för vattenånga. Till att börja med misstänktes detta bero på läckor i apparaturen eller gasning ur ett ofullständigt avgasat prov. Numera finns misstanken att det är ett mer allmänt fenomen som har med rent kinetiska begränsningar att göra. Preparationen av saltet tycks också ha en stor betydelse för förloppet. Tyvärr har det inte varit möjligt att inom projektet närmare studera orsakerna till fenomenet. Planer finns emellertid att såväl inom detta projekt som inom närliggande mer grundforskningsbetonade projekt studera det reaktionskinetiska problemet med förfinade termoanalytiska och spektroskopiska metoder.

$MgCl_2$ och $Mg(ClO_4)_2$ reagerade emellertid mycket bra, liksom $Al_2(SO_4)_3$. Vidare visade Na_2SiO_3 , $Na_2B_4O_7$, $NaBO_2$, HBO_2 och B_2O_3 tillfredsställande absorptionskinetik.

Na_3PO_4 visade en god kinetik med nära konstant temperatur under hela absorptionsförloppet.

CaCl_2 och $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ flöt sönder under försöksbetingelserna. $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ uppvisade heller ingen temperaturökning under absorptionen.

NaOH -pellets reagerade snabbt, varvid temperaturen stabiliserades omkring smältpunkten för 1-hydratet på 60° . Saltet flöt därefter sönder under fortsatt snabb absorption. Fortsatta försök med NaOH under bättre ångtrycks kontroll visade, att saltet absorberar vattenånga mycket långsamt vid ett tryck <1.5 torr. När ångtrycket steg över 2 torr skedde snabb absorption med tendenser till sönderflytning.

Desorptionsförloppet

Vid torkningen under vacuum i glasapparaturen var problemen mindre än vid absorptionen. Torkningen karakteriserades ofta av att temperaturen i ämnet stabiliserade sig några få grader över jämviktstemperaturen vid trycket ifråga, trots att drivande temperaturer på $20-30^\circ$ använts. Ett problem vid torkning av pulverformiga ämnen var fluidiseringen av materialet vid gasutvecklingen. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ visade tendens att flyta sönder under hydrolys vid regenerering. MgCl_2 hydrolyserades starkt vid de temperaturer som var nödvändiga för desorptionen.

$\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ avgav korrosiva gaser vid regenereringen (angrepp på kopparspiralen i evaporatorn).

Na_2SiO_3 och NaBO_2 reagerade trögt och uppvisade tendens till krustbildning, när temperaturen närmade sig smältpunkterna för hydraten.

Borsyra sublimerade på de kallare delarna av apparaturen.

Natriumfosfat, Na_3PO_4 , var den enda av de utvalda hydraterna som inte uppvisade några problem vid de orienterande experimenten, vare sig vid absorption eller desorption. Ämnet förefaller absorbera vattenånga helt reversibelt, och temperaturer nära jämviktstemperaturen uppmättes vid såväl absorption som desorption.

Silikagel och zeoliter uppförde sig som väntat utomordentligt reversibelt.

Diskussion av försöksresultaten

Det skall framhållas, att dessa experiment endast är av mycket orienterande natur och att inga slutsatser skall dras om vissa kemikaliers olämplighet ur dessa försök. I en värmepump måste systemet anpassas efter de egenskaper som sorbenten uppvisar, och en bättre kontroll över t.ex. temperaturen vid regenereringen kan lösa vissa problem. Som tidigare nämnts har också preparationsmetoden en avgörande betydelse. Kristallinitet, kornstorlek, porositet och värmeledningsförmåga är egenskaper som beror på preparationsmetoder och tillsatser. Med tillsatser av vattenlösliga silikater eller

kiselsyra vid preparationen kan man sintra kemikalierna så att de får lämplig porositet och makrostruktur.

Natriumfosfat utgör från värmepumpsynpunkt sett inte något idealiskt ämne. Det ger vid jämvikt ett temperaturlyft på endast 25-26°C. Av flera skäl har emellertid detta ämne utvalts för vidare studium:

- o viktigt att komma igång med ett ämne som inte uppvisar uppenbara nackdelar och svårigheter
- o billigt och relativt ofarligt
- o hög regenereringstemperatur (upp till 120°C) kan tillåtas, vilket kan underlätta regenerering och ge kondensvärmeåtervinning vid användbar temperatur
- o relativt hög lagringstäthet (ca 0.5 kWh/kg teoretiskt vid värmepumpning)
- o möjlighet till systemlösningar som utnyttjar lågtemperaturvärme vid laddning

Nackdelen med den låga temperaturen kan eventuellt kringgås med speciella systemlösningar med seriekoppling eller i speciella tillämpningar med lägre krav på temperaturnivå.

Förutom natriumfosfat har främst borsyra och zeoliter ägnats fördjupat studium. Försök i större skala har också skett med magnesiumklorid.

II:3.1 REAKTIONSKINETISKA ASPEKTER PÅ ABSORPTIONS- OCH DESORPTIONSFÖRLOPP

För funktionen av ett absorptionsmedium som energilagringsmedium är reaktionskinetiken av fundamental betydelse. Begränsningar i reaktionskinetik kan leda till att ett ämne, som ur jämviktssynpunkt synes lämpligt blir oanvändbart. Å andra sidan kan ett absorptionsmedium med långsam kinetik vara användbart i långtidslagringsystem, men oanvändbart för värmepumpning i egentlig mening eller för korttidslagring av energi. I det följande har de olika delprocesserna, som är involverade vid absorption i fast fas ställts upp.

1. Transport av vattenånga till den varma sidan
2. Penetration av vattenånga genom saltet fram till reaktionszonen
3. Diffusion av vattenånga in i kristallkornen
4. Adsorption av vattenmolekylerna på kristalliter av det lägre hydratet
5. Omkristallisation i fast fas av det lägre hydratet till det högre hydratet
6. Transport av reaktionsvärmets genom kristalliten
7. Transport av reaktionsvärmets från korn till korn och genom gasfas till värmeväxlarytan
8. Värmeövergång till värmeväxlarytan

Det finns därför en hel del begränsningar man har att ta hänsyn till då det gäller att få en uppfattning om reaktionshämningar vid absorption. Man kan emellertid dela upp reaktionsbegränsningarna grovt i de tre delarna

- a) diffusionsbegränsning
- b) kemisk reaktionsbegränsning
- c) värmetransportbegränsning

I detta avsnitt skall endast begränsning b) d.v.s. den kemiska reaktionsbegränsningen diskuteras. Reaktionskinetiken i kristallen är visserligen starkt kopplad med borttransport av reaktionsvärmets, men för att förenkla resonemanget antas här att absorptionsreaktionen sker under isoterma förhållanden.

Reaktionskinetiken för dehydratisering har i litteraturen ägnats åtskilligt intresse, absorptionskinetiken betydligt mindre. För en översikt hänvisas till "Chemical Kinetics" vol.22 (ref.34) samt de referenser som ges där, och till verket "Treatise on Solid State Chemistry" vol. 4 och 5 (ref. 35,36). Det visar sig att det reaktionskinetiska problemet för sönderdelningsreaktioner i fast fas i allmänhet och dehydratiseringsreaktioner i synnerhet är långt ifrån klarlagt och att många observerade effekter inte är tillfredsställande förklarade.

För den typ av reversibla reaktioner som dehydratiserings-hydratiseringsför-

lopp utgör gällar i stort sett samma begränsningar för reaktionshastigheten för absorptions- som för desorptionsförloppet.

I de flesta teorier för sönderdelningsreaktioner i fast fas antar man att tillväxten av den nya fasen sker i fasgränsen mellan de två faserna och att tillväxthastigheten är proportionell mot arean av fasgränssytan. Detta leder till de tre typiska perioderna av sönderdelningsförloppet: Initieringsperioden, då tillväxtgroddar för den nya fasen bildas, tillväxt- eller accelerationsperioden då den nya fasen tillväxer med ökande reaktionshastighet som följd, samt avklingningsperioden (deceleration-), då fasgränsarean och därmed reaktionshastigheten avtar. Reaktionshastigheten är därmed direkt relaterad till bildande av ny fas - en process som är förenad med avsevärda reaktionsbegränsningar eftersom omkristalliseringen sker i fasta tillståndet - en långsam process.

Hastigheten för bildande av ny fas beror av den drivande kraften för en sådan omvandling, dvs minskningen av fri energi för förloppet samt av den energi-barriär - aktiveringsenergi, som skall övervinnas. I vissa fall kan det infinitesimala fasset separationssteget vara förknippad med en ökning av fria energin - ett förhållande som eventuellt kan förekomma vid hydratiserings-dehydratiseringsförlopp. Nedanstående diskussion ger en bild av hur en sådan reaktionsbegränsning påverkar reaktionshastigheten (se ex. ref. 36,37).

Drivkraften för den kemiska reaktionen är den kemiska potentialskillnaden mellan utgångsämne och slutprodukt. För att reaktionen skall kunna ske spontant, måste den kemiska potentialen för systemet minska. För ett rent stabilt hydrat har systemets kemiska potential ett minimum. Om mer eller mindre vatten finns i hydratet än den mängd som motsvarar den stabila sammansättningen, ökar systemets potential. Potentialkurvan kommer att se ut som i Figur II:16.

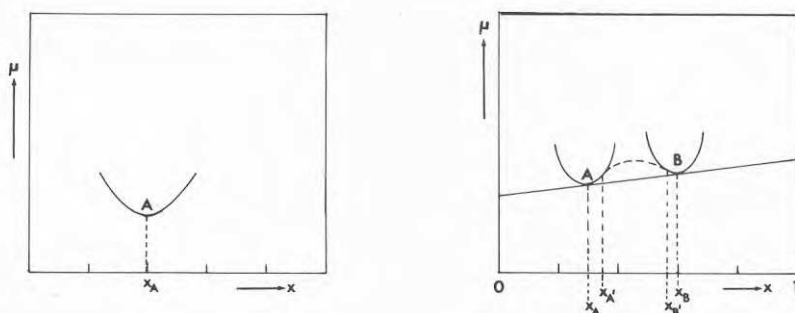


Fig. II:16. Schematiska potential-sammansättningsdiagram för system med en resp. två intermediära faser. Inflexionspunkterna på den streckade kurvan (x_A ; x_B) mellan A och B anger sammansättningar med begynnande spontan fasset separation.

A betecknar här den sammansättning som motsvarar rent hydrat. Om det existerar ett annat hydrat av saltet med en annan sammansättning, B, finns en motsvarande potentialkurva för denna substans. Om dessa två substanser samtidigt finns i systemet, blir dess potential

$$\mu_S = \frac{n_1 \cdot \mu_A + n_2 \cdot \mu_B}{n_1 + n_2} \quad \text{...../II:33/}$$

Detta betyder att systemets kemiska potential kommer att ligga på sammanbindningslinjen mellan minimipunkterna i diagrammet. Om systemets totalsammansättning ligger mellan punkterna A och B får systemet sin lägsta potential vid en separation till de rena faserna A och B. Kurvorna vid A och B måste givetvis ansluta sig till varandra. Den streckade, krökta linjen mellan A och B visar den kemiska potentialen för fasta lösningar av A i B och vice versa. De fasta lösningarna är således inte stabila eftersom potentialen ligger högre än för en blandning av de rena ämnena A och B. Vid jämvikt kommer komponenternas kemiska potentialer att vara lika i de två faserna och kan beskrivas med skärningspunkten mellan axlarna vid $X = 0$ och $X = 1$ och den gemensamma tangenten mellan A och B. Av den uppritade kurvan framgår att fasta lösningar mellan gränserna X_A^I och X_B^I spontant kommer att separera i de två faserna eftersom en infinitesimal fassetparation kommer att leda till en lägre potential än den fasta lösningens potential. Detta är en konsekvens av att potentialkurvan är konkav nedåt. Mellan punkterna X_A och X_A^I ger en infinitesimal fassetparation däremot en ökning av systemets potential. Någon spontan fassetparation kan här alltså inte ske, samma sak gäller mellan inflektionspunkten X_B^I och X_B . Inom dessa områden är således fria energiändringen positiv för det infinitesimala fassetparationssteget, däremot är ΔG för totalprocessen fortfarande negativ. Man kan säga att aktiveringsenergin för fassetparation är 0 i inflektionspunkterna X_A^I och X_B^I (spinoderna). Reaktionshastigheten ökar drastiskt om systemet har sammansättningar mellan dessa punkter i jämförelse med punkter närmare de rena faserna. Om resonemanget tillämpas på hydratisering så kan man uttrycka det så att en viss förhydratisering måste ske av den vattenfattigare fasen innan den nya vattenrikare fasen kan börja separera med någon avsevärd hastighet. Kemiska potentialen för vatten för blandningen vid spinodpunkten X_A^I kan vara betydligt större än den kemiska jämviktspotentialen beskriven av den gemensamma tangenten AB och dess skärningar vid axeln för rent vatten. Enligt detta resonemang blir aktiveringsenergin för absorptionsprocesser beroende av vattenångtrycket (vattnets kemiska potential). Fenomenet bör ge upphov till en hysteresiseffekt vid dynamiska absorptions- och desorptionsstudier. Ett gott exempel på effekten ges av hydratiseringen av magnesiumoxid, där vatten-

ångtrycket nästan måste uppgå till kondensationstrycket för flytande vatten vid temperaturen ifråga innan reaktionen kan starta.

Vid såväl absorption som desorption behövs som tidigare nämnts en drivande potentialskillnad för att reaktionen skall ske med önskad hastighet. Det är då lätt gjort att vid t.ex. desorptionsförloppet hamna i existensområde för en metastabil fas. Den metastabila fasen kan ha avsevärt större bildnings-hastighet än den stabila och därigenom bildas på bekostnad av den stabila fasen.

Om man t.ex. befinner sig i existensområdet för en amorf fas, kan desorptionsreaktionen ske mycket snabbt p.g.a. att den typ av energibarriär, som finns för omkristallisering, i detta fall saknas.

I andra fall är det möjligt att 'hoppa över' ett eller flera hydratiseringssteg genom att vid desorptionen befinna sig i existensområdet för ett lägre hydrat, än det som närmast skulle bildas.

Om man på detta sätt försöker höja reaktionshastigheten genom temperaturökning eller trycksänkning, inträffar alltid, förr eller senare, att värmetransporten blir hastighetsbestämmande.

Nedkylningen genom desorptionen balanserar den möjliga värmetransporten till reaktionszonen. Mycket stora temperaturgradienter kan därvid uppstå i systemet och den egentliga desorptionstemperaturen kan avsevärt understiga värmeväxlarens temperatur. På så sätt kan också olika fasjämvikter samtidigt existera i sorbenten på olika avstånd från värmeväxlaren p.g.a. de stora temperaturgradienterna.

Ovanstående sätt att se reaktionskinetiken för absorptions-desorptionsreaktioner som en följd av hämningar för fassetparationer, är givetvis mycket förenklad, men kan eventuellt vara fruktbar för att tolka den ofta komplicerade reaktionskinetiken och dess beroende av tryck och temperatur. En undersökning av aktiveringsenergin tryckberoende kan härvid vara vägledande.

De kemiska värmepumpsförsök, som hittills utförts inom projektet, har skett i bädd d.v.s. med relativt stora mängder sorbent med långa transportlängder (storleksordningen cm) för värme och gas genom materialet. Sådana experiment ger en uppfattning om vilka effekter, som kan tas ur systemet vid olika temperaturer på värmeväxlaren och vid olika omsättningar i bädden. Parameterkontrollen i denna typ av försök är dock inte tillräckligt noggrann för att det skall vara möjligt att utvärdera kinetikens parameterberoende. Den dåliga värmeledningsförmågan ger upphov till stora temperaturskillnader i systemet. Experimenten lämpar sig inte heller för omfattande parametervariation p.g.a. att de är alltför tidsödande och inte tillåter kontinuerlig mätning av omsättningen. Det är dock utomordentligt viktigt att söka klarlägga de rent kemiska

reaktionsbegränsningarna i olika sorbenter.

För att systematiskt undersöka absorptions- och desorptionskinetiken för en mängd substanser måste man därför ta till andra metoder. För sådana undersökningar har termiska analysmetoder för milligramkvantiteter, såsom DSC (Differential Scanning Calorimetry) och TGA (Termogravimetric Analysis) kommit till användning. Även i dessa metoder som de standardmässigt används, stöter man emellertid på problem. Apparaturen är i allmänhet anpassad för dynamiska mätningar, temperaturkontrollen av provet är trög och ofta osäker. Termisk analys med standardmetoder under isoterma förhållanden är mycket tidsödande. För att avhjälpa den brist på möjlighet, som vid institutionen finns att snabbt göra uppskattningar av olika ämnens och preparationers reaktionskinetik, har en ny termogravimetrisk apparatur konstruerats.

II:3.2 BESKRIVNING AV FÖRSÖKSAPPARATUR FÖR REAKTIONSKINETISKA STUDIER

Beskrivning av konstruktion

Kring den Cahn elektrobalans, som institutionen förfogar över, har uppbyggts ett system för gravimetrisk analys enligt Figur II:17.

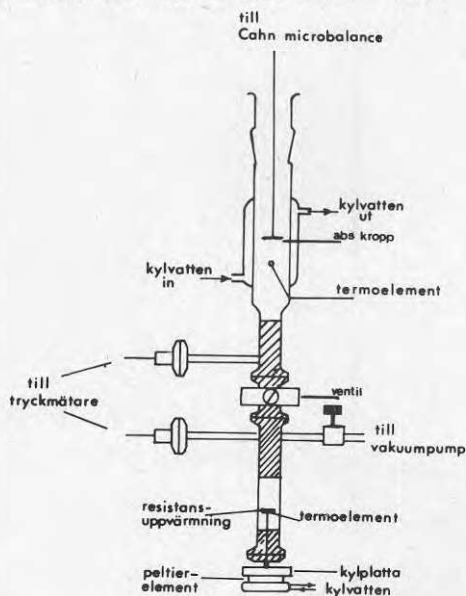


Fig. II:17. Detalj av apparatur för mikrogravimetriskt studium av absorptionsjämvikter och absorptions-desorptionskinetik. Utrustningen är kopplad till Cahn mikrovåg, vilken är helt innesluten i vacuumtrymme av glas.

Våg och prov är helt inneslutet i ett vakuumbäddat utrymme. Från vågarmen hänger en tråd ner genom röret A. I trådens nedersta ände hänger en absorptionskropp, bestående av glasfiber indränkt med en mättad absorptionslösning av salt (eventuellt fast silikagel). Utrymmet kring absorptionskroppen är thermostatat via en vattenmantel. Därigenom hålls absorptionskroppen (vikt, ca 1 gram) vid en kontrollerad temperatur. I vågutrymmet finns också uttag för tryckmätning, vidare finns uttag för evakuering och anslutning till ett yttre kärl med en mängd thermostatad absorptionslösning, avskild från vågutrymmet via en ventil. Under absorptionskroppen finns en vacuumventil som avskiljer vågutrymmet från provutrymmet. I provutrymmet sitter en provkropp av koppar med ett litet uttag för provet. Över provet kan ett nät klämmas fast. Detta håller provet på plats. I direkt kontakt med provet och provkroppen sitter ett termoelement inlött. Provkroppen kan värmas via en värmeslinga inlagd i urfräsningar i provkroppen. Denna står sedan i förbindelse med yttervärlden via ett kopparrör, som går igenom bottenplattan och ansluter till en kylplatta under apparaturen. Bottenplattan med provhållare kan monteras ur apparaturen utan att vakuum bryts till vågdelen.

Beskrivning av funktion

Principen för apparaturen bygger på att absorptionskroppen vid vågarmen bestämmer ångtrycket i apparaturen med mycket stor noggrannhet. Absorptionskinetiken för absorption i t.ex. mättad litiumbromidlösning eller litiumkloridlösning är utomordentlig god. En infinitesimal ökning av ångtrycket i vågutrymmet ger en omedelbar absorption i absorptionskroppen till dess ångtrycket återställts till jämviktsångtrycket. Absorptionen blir därvid en viktsökning och ett utslag på skrivaren kopplad till vågapparaturen. Temperaturändringen hos absorptionskroppen undviks i görligaste mån genom provkroppens stora massa i förhållande till absorberad vattenmängd samt genom thermostatering av provkroppen. Experimentet tillgår på så sätt att provet monteras på provhållaren som monteras i den undre delen på apparaturen. Provutrymmet evakueras sedan med vakuumpump under nedkylning av provet med hjälp av kylplattan. När provutrymmet har evakuerats tillräckligt stängs ventilen till vakuumpumpen och provkroppen med prov värms upp med hjälp av värmeslingan till dess att ångtrycken i provutrymme och vågutrymme överensstämmer enligt tryckmätarna. Härefter kan experimentet börja genom öppning av ventilen mellan provutrymmet och vågutrymmet. Såväl termoelementet i provkroppen som vågens elektriska signal är kopplad till elektroniska kretsar med mycket hög förstärkning. Signalerna registreras på en två-kanalskrivare kopplad till systemet. Temperaturändringar på hundradels grader kan registreras på skrivaren liksom viktsändringar på tiondels mikrogram. Genom att manuellt justera temperaturen på provkroppen via

strömmen genom värmspiralen kan man justera temperaturen, så att viktsförändringen är noll. En sådan temperaturjustering går mycket snabbt. Den avlästa temperaturen i denna inställningspunkt är alltså jämviktstemperaturen för provet vid rådande tryck, eftersom vatten då varken absorberas eller desorberas från provet. Detta skulle omedelbart registreras som en viktsändring i absorptionskroppen. Med utgångspunkt från denna jämviktstemperatur kan nu temperaturen snabbt ändras i provet upp eller ner, och därmed kan kinetiken för absorption eller desorption bestämmas på ett snabbt och enkelt sätt. Reaktionskinetiken vid olika vattenhalt kan likaledes bestämmas genom att vattenhalten varieras på provet genom desorption med en snabb temperaturförhöjning, tills önskad mängd vatten har drivits av och därefter en manuell inställning till den nya jämviktstemperaturen och det nya utgångsläget för kinetikmätningar.

Apparaturen är i sitt slutskede av konstruktionsarbetet och har hittills kommit till användning bara för mycket orienterande prov för att testa principen. Hittills tyder ingenting på att metoden inte skall fungera som avsetts.

III:1.1 PREPARATIONSMETODER

En bra preparasjonsmetode av en sorbent ger följande resultat

- god mekanisk hållfasthet
- bra värmeledning
- god vidhäftning till värmväxlarytan
- god genomsläpplighet för gaser i mikro- och makrostrukturen
- lämplig kristallinitet för bästa möjliga reaktionskinetik

Det har visat sig att preparasjonstekniken för en kemikalie kan vara A och O för dess lämplighet som absorptionsmedium. Detta har huvudsakligen att göra med gastransporten i bädden och in i materialets mikrostruktur. Den dåliga reproducerbarhet som hittills erhållits för reaktionskinetiken för olika prov beror med stor sannolikhet på att saltet omedvetet har utsatts för olika preparationer. I preparasjonstekniken måste också inräknas den första desorptions-absorptionscykeln för ett material, d.v.s. vid vilket tryck och vilken temperatur saltet första gången torkades, hur länge saltet har legat i torrt tillstånd, om det utsatts för luftfuktighet under någon längre tid, hur länge det har befunnit sig vid hög temperatur i torrt tillstånd etc.

Den lämpliga preparasjonstekniken för en kemikalie kommer således att bero på den form det kommersiellt tillgängliga preparatet har. Många material vittrar vid dehydratisering och ger små partiklar eller pulver som tenderar att packa sig så att de sedan vid rehydratisering ger en ogenomtränglig struktur. Kemikalien bör således fås att behålla sin makrostruktur och lämna porer i mikrostrukturen vid desorptionsförloppet. Preparasjonsmetoder som ger lämplig makro- och mikrostruktur innefattar t.ex. pellitisering, extrudering och försintring av materialet.

III:1.2 PREPARATIONSFÖRSÖK

Pulverformiga material är i stort sett oanvändbara på grund av tendensen till packning och det stora tryckfallet i en absorptionsbädd. Sådant material kan ofta förbättras genom sintring. Härvid uppvärms materialet till sintringstemperaturen. Sintringstemperaturen utmärkes av att systemet delvis övergår till flytande fas vid en temperatur som är mycket högre än den som normalt används i de kemiska värmepumpförsöken. Sintring kan ske under omrörning eller i bädd, varvid i det senare fallet materialet får krossas innan det används i kemiska värmepumpexperiment. Salter som förlorar allt sitt vatten innan sintringstemperaturen inträder kan i allmänhet inte sintras på detta sätt, detta kräver i så fall så höga temperaturer att det vattenfria

saltet självt delvis övergår till flytande tillstånd. I dessa fall kan sint-ring erhållas genom att materialet blandas upp med ett annat material, vanligtvis silikater eller leror. När silikatet smälter inträder sintring. Silikatet fungerar sedan som bindemedel mellan kristalliterna. En metod som har prövats för sintring är att under omrörning blanda det fasta hydratet med natriumsilikat eller kiselsyralösning. Vid en viss mängd tillsats av silikatlösningen erhåller materialet en grymig konsistens. Tillsatsen upphör då under fortsatt omrörning tills kornstorleken blir lämplig. Materialet torkas sedan, varvid det sintrade materialet med lämplig kornstorlek kan erhållas. På detta sätt har prover av natriumfosfat sintrats med gott resultat. Det sintrade och torkade materialet har en mycket hög porositet med god reaktivitet och relativt hög hållfasthet. Natriumfosfat kan också sint-ras utan tillsatser vid torkning vid temperaturer över 130°C . Materialet förlorar då sitt sista vatten under sintring. Om utgångsmaterialet utgöres av 12-hydratet erhålles en mycket porös struktur.

Vidhäftning till värmeväxlaren är en betydelsefull aspekt i kemiska värmepumpar. Eftersom en stor del av temperaturfallet och den dåliga värmetransporten i saltbäddar förmodligen beror på kontaktresistansen mellan salt och värmeväxlare. Två typer av preparationer har gjorts med natriumfosfat där sintring skett direkt på värmeväxlaren. I båda fallen nedsänkes värmeväxlaren direkt i en lösning av natriumfosfat i vatten. Vid kylning av värmeväxlaren kristalliserar 12-hydratet direkt på värmeväxlaren. Efter dränering av moderluten ur den på det viset fyllda värmeväxlaren avdrives kvarvarande vatten genom försiktig stegvis uppvärmning under vakuum exakt som i en kemisk värmepump. Slutligen sintras materialet vid relativt hög temperatur i ugn. Tillsats av vattenglas till lösningen före utkristalliseringen på värmeväxlaren tyder på något förbättrad vidhäftning och hållfasthet av materialet. I många fall finns material i handeln som har en struktur som påminner om det sintrade tillståndet. Så kan t.ex. vissa material levereras i form av flingor, granulat eller pellets. Studiet av preparationstekniken och dess inverkan på reaktivitet, reversibilitet och värmetransport kommer i det fortsatta projektet att utgöra en av huvudaktiviteterna varvid den förbättrade teknik för kinetikmätningar som utvecklats kommer till användning för att utpröva ett stort antal preparationstekniker.

III:2.1 CYKLINGSFÖRSÖK FÖR STUDIER AV ABSORPTIONS-DESORPTIONSKINETIK

För vissa kemikalier som av en eller annan anledning ansetts så intressanta, att de förtjänar ett fortsatt studium, har cyklingsförsök i större skala utförts. Avsikten har varit att klarlägga kinetik och reversibilitet under förhållanden som så nära som möjligt överensstämmer med vad kemikalien kommer att utsättas för under verkliga förhållanden. Försöken blir därför samtidigt en test av övriga komponenter i systemet. Cyklingsförsök i större skala har utförts med följande kemikalier: magnesiumklorid, borsyra och natriumfosfat. Dessutom har åtskilliga cykler genomförts med Ca-A-zeolit och silikagel. Långtidstester avseende testning av reversibiliteten vid upprepade absorptioner och desorptioner under likartade förhållanden har utförts med Na_3PO_4 .

III:2.2 APPARATUR

Flera olika typer av apparatur har kommit till användning. Här nedan beskrivs apparaturen kortfattat under punkterna a)-g).

a) Tvåtankuppställning på vacuumapparatur. Apparaturen är utförd i rostfritt stål med Con-Flat kopplingar med koppartätningar och bälgventiler för högvacuum med vitontätningar. Till anläggningen hör vacuum pump och tryckmätning med pirani-instrument. Anläggningen försågs med sorbentbehållare av rostfritt stål, invändigt försedd med termoelement (thermocoax) samt en evaporator av glas med yttre kylmantel av glas för vattencirkulation och en inre veke av glasfiberväv, spänd mot glasväggen av ett metallnät. Sådan högvacuumapparatur är dyrbar och montering och demontering är tidskrävande. Tätheten i systemet var emellertid 100%-ig.

b) Samma som a), men med sorbentbehållare av kommersiell typ avsedd för sorptionspumpning med zeolit.

c) Samma som a), där evaporatorn av glas ersattes med sorptionspumpbehållare enligt b) för bättre värmeöverföring på evaporatorsidan. Vattenbehållaren befann sig i termostaterat vatten.

d) Tvåtankuppställning på högvacuumapparaturen beskriven ovan, men där sorbat- och sorbenttank är av samma typ.

Konstruktionen visas i Figur III:1.

Tankarna utgöres av liggande cylindriska behållare försedda med Con-Flat flänsar samt med invändiga termoelement av thermo-coax-typ. Vidare är insidan av evaporatorntanken fodrad med ca 3 mm tjock glasullsmatta, fastspänd mot väggen med nät av fosforbrons. I de tidigare försöken med denna apparatur termostaterades varken varma eller kalla sidan. Under de senare försöken med Na_3PO_4 nedsänktes evaporatorntanken helt i termostatbad vid 15°C under det att sorbent-

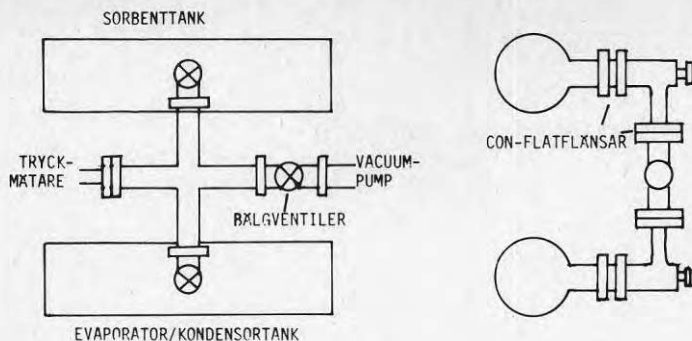


Fig. III:1. Tvåtankssystem i rostfritt stål för kemiska värme-pumpförsök.

tanken termostaterades med en yttre kopparrörslinga i direkt kontakt med behållarens mantelyta. Kopparslingan utbyttes senare mot plasticslinga för bättre värmekontakt.

e) System uppbyggt kring det standardkopplingssystem för mellanvacuum, som går under beteckningen 'Pneurop'. Systemet, som är standardiserat, tillåter mycket stor flexibilitet för uppbyggnad av vacuumsystem. Komponenter, som kan kopplas direkt till systemet, saluförs av samtliga tillverkare av vacuumkomponenter. Sorbenthållare och evaporator, som är inkopplingsbara på systemet, har tillverkats på institutionens verkstad.

Konstruktionen visas i Figur III:2.

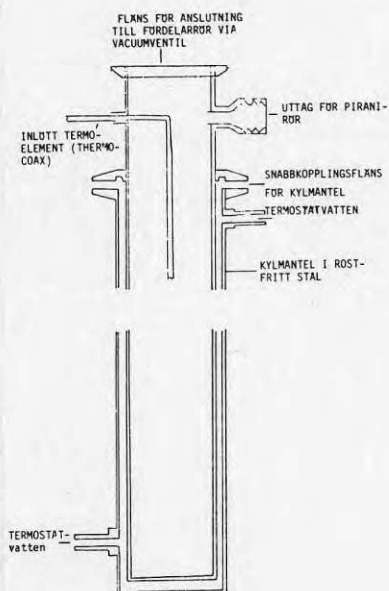


Fig. III:2. Sorbentbehållare för cyklingsstudier av absorptions-desorptionsförlopp. Behållarens totala längd är 55 cm och dess innerdiameter 4 cm.

Sorbenthållarna består av 50 cm långa rör av rostfritt stål med 40 mm innerdiameter. Rören är även försedda med löstagbara kylmantlar av rostfritt stål. Behållarna är försedda med invändiga termoelement och uttag för tryckmätare av piranityp. Till rören kopplas vacuumventiler av 'butterfly'-typ med lågt tryckfall. Som evaporator/kondensor har två typer av anordningar använts. Dels rör av samma typ som sorbentrören, men invändigt fodrade med glasullsmatta av 3 mm tjocklek, spänd mot väggen av nät av fosforbrons, dels en specialbyggd evaporator för vacuumlinjen beskriven nedan under g).

I cyklingsförsöken har dels använts tvätanksförfarande med sorbent- och evaporator/kondensortankar sammankopplade via ett kopplingsstycke försett med uttag för vacuum pump, dels uppkoppling av sorbentbehållare på vacuumlinjen (se nedan).

f) Sorbenttank med pneuropkoppling bestående av ett 50 cm långt rör med 10 cm inre diameter av rostfritt stål. Se Figur III:3.

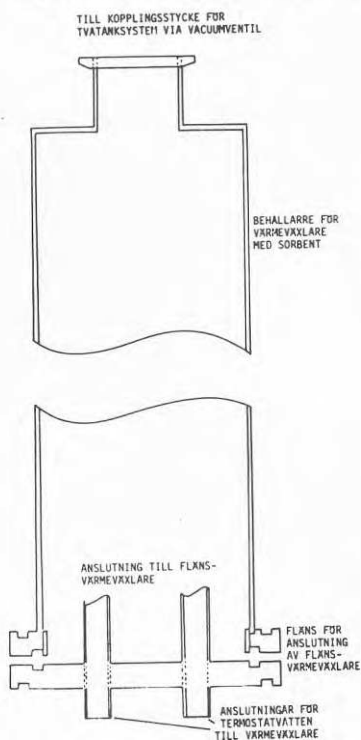


Fig.III:3.
Vacuumbehållare för sorbent på fläns-
värmväxlare. Längd: 50 cm, inre dia-
meter: 10cm.

Rörets undre ände är försedd med fläns för anslutning till värmväxlare. Värmväxlaren består av fyra parallella kopparrör (15 mm diam.), försedda med kopparflänsar. Rören är seriekopplade och de två fria ändarna löper ut genom pneuropflänsen avsedd att monteras på sorbenttanken. Värmväxlaren får på så sätt en längd av 30 cm och en kvadratisk genomsärning av 6.5x6.5 cm. Avståndet mellan flänsarna är 0.6 cm, vilket ger en total värmväxlaryta av 0.42 m².

Sorbentbehållaren isoleras med 5 cm mineralull och anslutes via ett kopplingsstycke till evaporator/kondensor, som beskrivits under d).

g) Vacuumlinje avsedd för pneuopsystemet försedd med fyra uttag för samtidig anslutning till fyra sorbentbehållare. Se Figur III:4a,b.

Fig. III:4a

Vacuumlinje för samtidig anslutning av fyra sorbentbehållare. Sorbentbehållarna monterats horisontellt. Till vacuumlinjen är en evaporator/kondensor enl. Fig III:4b kopplad.

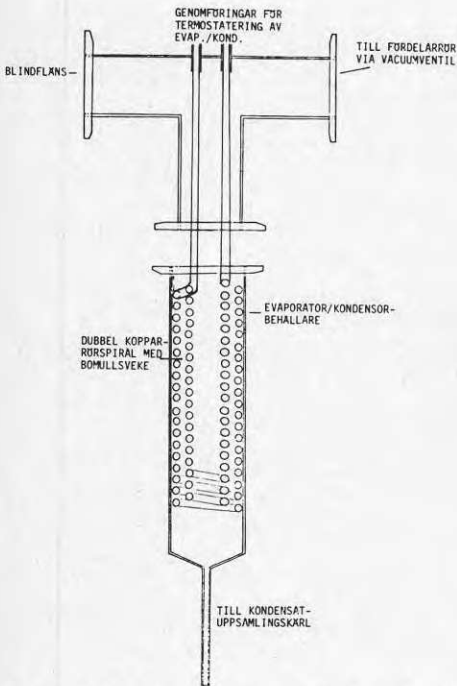
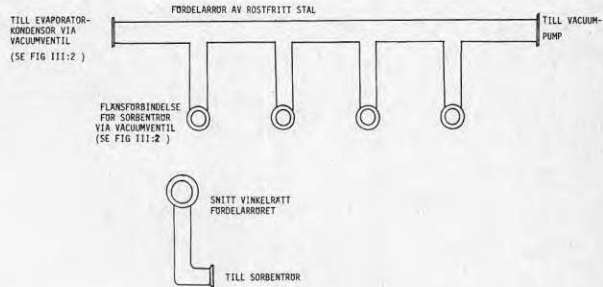


Fig. III:4b

Kondensator/evaporator till vacuumlinjen ovan. En veke kring kopparspiralen suger upp vatten och sörjer för större kontaktyta mellan vatten och värmeväxlare vid förångningen.

Sorbentbehållarna kan individuellt kopplas av under vacuum för vägning eller andra åtgärder. Vacuumlinjen är ansluten till en evaporator/kondensor, bestående av behållare med inlagd dubbel kopparslinga försedd med veke av bomullstygg (sedermera bytt mot glasfiber). Veken löper ned i evaporator-kärlets undre del, där flytande vatten befinner sig, och suger därifrån upp vatten för förångning på kopparspiralen. Evaporatorbehållaren erhåller sitt vatten från ett uppsamlingskärl, som via en flexibel vacuumslang är ansluten till denna. Tryckskillnaden uppehålls av det hydrostatiska trycket.

III:2.3 CYKLINGSFÖRSÖK

Borsyra

Cyklingsförsöken med borsyra utfördes i apparatur av typ c). Utgångsmaterialet utgjordes av borsyra av purumkvalitet. Torkning skedde i öppen ugn, 15 h vid 130°C . Därvid förlorade borsyran vatten motsvarande 72% av övergång till metaborsyra, HBO_2 . Resten av vattnet torkades bort under 4 h i vacuumugn. Vid fortsatt torkning i vacuumugn vid 130°C torkas metaborsyran halvvägs till borsyreanhydrid. Efter torkningen antog borsyran en grovkornig, sintrad form, mycket porös med en bulkthet av 0.57 g/cm^3 .

Efter montering och evakuering absorberade produkten vatten med god kinetik. Detta visas i Figur III:5.

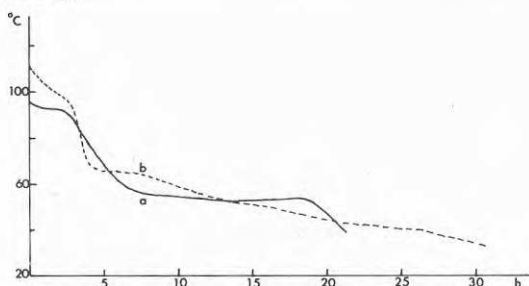


Fig. III:5. Exempel på värmepumpsförsök med borsyra. Kurvorna visar temperaturen mitt i tanken under absorptionsförloppet. Kurva a) erhöles när tanken isolerades. Kurva b) erhöles vid ett annat försök utan isolering av tanken.

Då absorptionsbehållaren isolerades erhöles en utpräglad stegfunktion i temperaturen. Med luftkyllning sjönk temperaturen långsamt. I början av absorptionsförloppet höll evaporatorn en temperatur kring 0°C , under huvuddelen av förloppet ca 12°C . Yttemperaturen på absorptionskärlet var ca 20° under saltets temperatur.

Regenerering av borsyra skedde långsamt vid $70\text{--}80^{\circ}\text{C}$. Vid höjning av temperaturen till $110\text{--}140^{\circ}\text{C}$ kan torkningen påskyndas, men med följd att borsyra sublimerar i apparaturens kallare delar. Torkning under samtidig resorption eliminerade praktiskt taget sublimeringen. På detta sätt kunde borsyran torkas med hög effekt, utan att temperaturen översteg 75°C .

Det har senare visat sig att silikagel och zeoliter som resorptionsmedium dramatiskt förbättrar kinetiken, vid såväl desorptionen som vid den efterföljande absorptionen.

Magnesiumklorid

Försök till regenerering av magnesiumkloridhexahydrat gav tryckökning i systemet - förmodligen beroende på korrosion p.g.a. HCl -bildning vid saltets hydrolys och åtföljande vätgasbildning vid de erforderliga höga temperaturerna(38).

Sorptionstorkning med zeolit gav dock goda resultat utan tryckökning. Saltet torkades dock inte utöver 4-hydratet.

Det torkade materialet visade god absorptionskinetik, men visade tendenser att flyta sönder. Efter avslutad absorption återstod en stenhård men porös massa. Försiktighet måste iakttas, så att hexahydratets sammansättning inte överskrids.

Försöken utfördes i apparatur av typ d), utan termostatering, försedd med sorptionspumpbehållare.

Natriumfosfat

De flesta av de orienterande försöken med denna kemikalie visade lovande resultat i alla typer av beskriven apparatur. Detta salt har också utvalts för fortsatta studier med långtidstester och preparationsförsök.

Vid desorptionen finns ett stort spelrum för temperaturen, eftersom 6-hydratet inte sönderfaller under 120°C . Även med relativt små drivande temperaturer är dock kinetiken tillfredsställande. Eftersom saltet behandlas senare under avsnittet långtidsstudier skall här endast ett exempel ges.

I Figur III:6 visas resultatet av ett absorptionsförsök i ett luftkylt rör i apparatur e). Materialet utgjordes av pelletiserad och sorptionstorkad natriumfosfat.

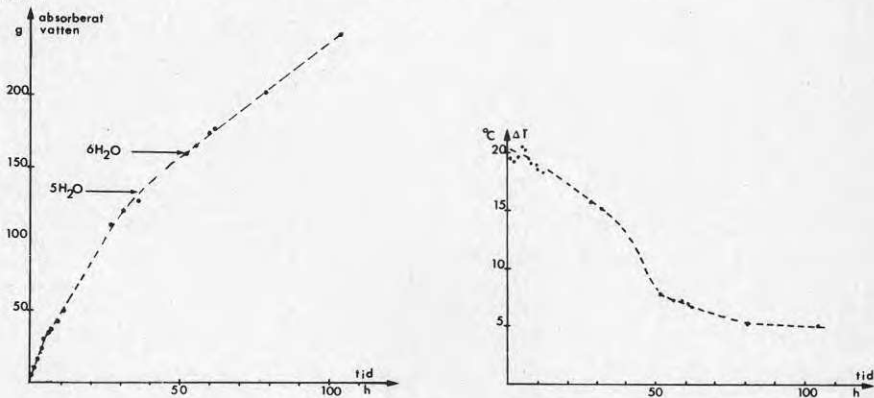


Fig. III:6. Värmepumpförsök med pelletiserad och sorptionstorkad natriumfosfat. Den vänstra kurvan visar mängden absorberat vatten, den högra temperaturen i saltet under absorptionsförloppet. Provbehållaren (se Fig. III:2) var under försöket inte termostaterad utan kylades med naturlig luftkonvektion.

Omsättningsgraden bestämdes vid olika tidpunkter genom vägning av röret. Det framgår tydligt att absorptionen sker i två steg, med en kraftig minskning av temperatur och kinetik vid en sammansättning motsvarande 5.5 mol absorberade vatten.

Desorption med zeolit eller silikagel gav snabb torkning under stark nedkylning av saltet. Regenerering kunde ske utan värmertilförsel utöver från luft-

konvektionen kring röret.

Zeolit (och silikagel)

CaA-zeolit bör regenereras vid 200-250°C och silikagel vid 180°C, men kan även torkas vid lägre temperatur, varvid mer vatten stannar kvar i materialet. Absorption av vatten i nyregenererad zeolit är dramatisk. Momentana temperaturstegringar på upp till 120°C erhålles. Zeolitvärmepumpen har ofta kommit till användning vid demonstration för besökare vid institutionen.

Den första absorptionen sker i en zon, som vandrar genom materialet, vilket visar att vattenånga inte förmår evaporera i samma takt som absorptionen sker. Därefter är absorptionen värmeledningsbegränsad. Temperaturen sjunker vartefter absorptionen fortskrider. Ca 15% vatten upptas av CaA-zeolit med en temperaturhöjning större än 40°.

III:2.4 LÅNGTIDSTESTER

Långtidstester med natriumfosfat har utförts på apparatur av modellerna d), e) och f), vardera med en försöksserie. Försöken har skett under noggrant kontrollerade betingelser avseende ångtryck och temperatur.

Långtidscyklning med kommersiellt natriumfosfat

I apparatur d) skedde långtidscyklning med kommersiellt Na_3PO_4 (12-hydrat). Saltet torkades först vid 60°C och sluttorkades därefter vid 130°C före fyllning. Ingen övrig preparation ägde rum.

Kalla sidans temperatur hölls vid 15°C, varma sidan termostaterades med kopparspiral (senare plastspiral) runt cylinderytan. Tanken isolerades utanpå spiralen med 5 cm mineralull. I huvuddelen av försöksserien användes 35°C på varma sidan vid absorptionen och 60°C vid desorptionen.

För att undvika kondensation i apparaturen uppvärmdes denna med en värmeslinga. Temperaturproben var placerad ca 2 cm in i saltet. Effektmätning skedde med differensstemperaturgivare av Pt-100-typ.

Varje cykel innefattade en försökstid på ca 3 veckor. Ca 10 cykler kördes. Försöken var därför mycket tidskrävande.

Problem uppstod med såväl tryckmätningen som med effektmätningen vid de mycket små effekterna. Tidvis uppstod problem med variationer i vattenflödet till termostateringen.

Vid cykligen kunde ingen systematisk nedgång i effekt eller omsättning konstateras. Reproducerbarheten i mätningarna var dock inte helt tillfredsställande. Detta framgår av Figur III:7, där absorptionseffekten som funktion av tiden visas för 4 på varandra följande absorptionscykler.

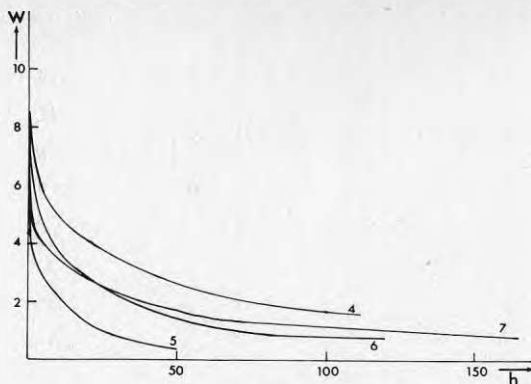


Fig. III:7. Exempel på urladdningsförlopp med Na_3PO_4 vid 35°C i apparatur av typ d. Den kalla behållaren termostaterades vid 15°C . De låga effekterna och den dåliga reproducerbarheten är typisk för försöksserien.

I Figur III:8 och Figur III:9 visas effektkurvan och omsättningskurvan för en laddnings-resp. urladdningscykel.

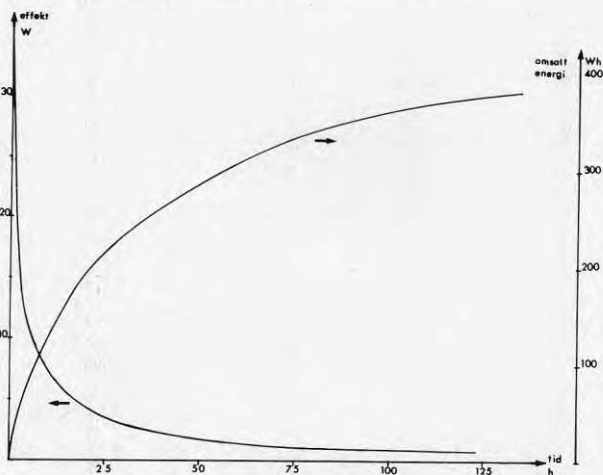


Fig. III:8. Förlopp vid regenerering av Na_3PO_4 vid 60°C (kalla sidan 15°C) i apparatur av typ d. Den högra skalan visar ackumulerad energi, den vänstra effekten.

Försök har gjorts att anpassa effektkurvan till den vandrande reaktionszonmodellen (se sid.71), men med negativt resultat. Vid sänkning av absorptions-temperaturen till 30° och 25°C skedde en plötslig minskning av effekten efter ca 20 timmar, vilket kan tyda på att ett högre hydrat bildas närmast väggvärmeväxlarytan.

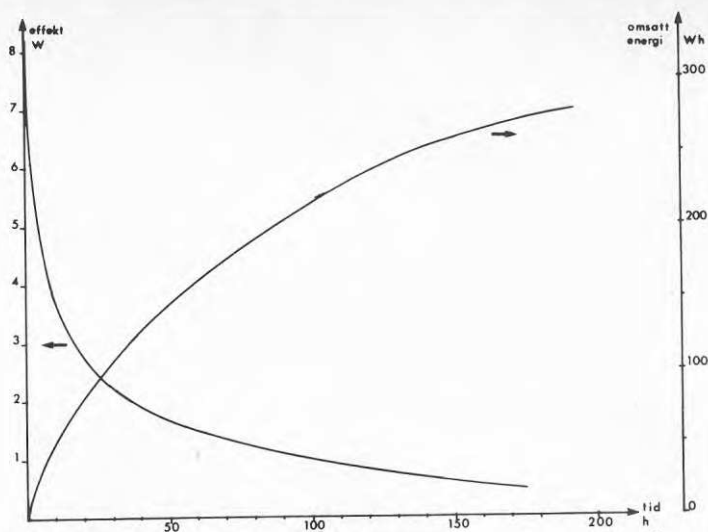


Fig. III:9. Förlopp vid urladdning med Na_3PO_4 vid 35°C (kalla sidan 15°C). Den högra skalan visar uttagen energi, den vänstra effekten.

Långtidscykling med olika preparationer av natriumfosfat

Cyklingsförsöken har utförts på vacuumlinje med apparatur typ e) och med följande preparationer av Na_3PO_4 :

Rör I: Kommersiellt salt, torkat i ugn vid 60°C och 130°C som ovan, ca 50% fyllning (300g)

Rör II: Pelletiserat och sintrat salt (med 8% vattenglas), 1-3 mm pellets, 320 g Na_3PO_4

Rör III: Salt utkristalliserat ur mättad Na_3PO_4 -lösning och sintrat direkt på rörväggen med tillsats av 8% vattenglas i lösningen. En central gaskanal finns i saltet. Fyllning: 160 g

Evaporatorns temperatur var $+10^\circ\text{C}$. Efter en nyligen genomförd omkalibrering med en ny typ av tryckmätare (piezo-membran) kunde emellertid konstateras att trycket motsvarat ca $14-15^\circ\text{C}$ vattentemperatur. Rören termostaterades med vatten i kylmantlarna till 30°C vid absorption, 60°C vid desorption.

16 cykler har utförts på apparaturen under identiska förhållanden. Omsättningsgraden bestämdes genom avkoppling av rören under vacuum och vägning. Detta skedde i de första försöken med några timmars mellanrum, i de senare försöken 1-2 ggr per dag.

Problem vid försöken:

- 1) Tryckmätningen var inte tillfredsställande, vilket är ett ofta återkommande problem.
- 2) Små läckage uppstod i ventilerna genom att små mängder salt följde med gasströmmen vid desorptionen och avsatte sig på ventilpackningarna. Under nedmon-

tering för vägning kan därigenom luft ha trängt in i rören, vilket erfarenhetsmässigt starkt nedsätter absorptionskinetiken. Luften samlas alltid, där det lägsta ångtrycket finns - d.v.s. inne i kristallkornen vid absorptionen, och hindrar vattenpenetration. Fenomenet ger inte upphov till någon märkbar tryckstegring i systemet. Efter varje montering pumpades rören en mycket kort stund för att undvika desorption och temperatursänkning i saltet.

Resultatet avseende de 8 första cyklerna visas i Figur III:10.

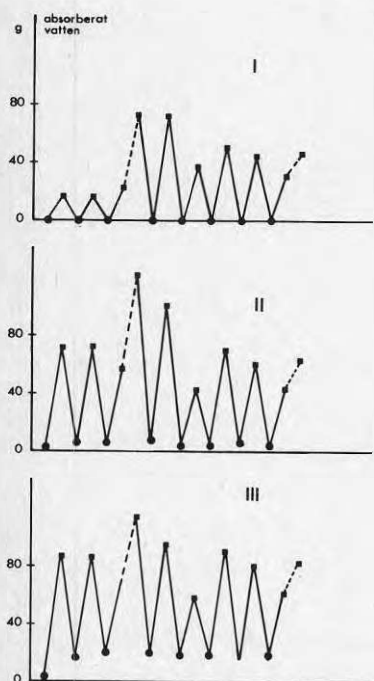


Fig. III:10

Omsättningen i Na_2PO_4 under upprepad cykling under identiska förhållanden. Omsättningen är given i g vatten absorberad på torkad natriumfosfat.

Rör I: Pulver erhållet direkt genom torkning av 12-hydrat. Fyllning: 296 g.

Rör II: Sintrad med ca 10% vattenglas och krossat. Fyllning 320 g.

Rör III: Utkristalliserad ur mättad lösning med ca 15% vattenglastillsats direkt på rörväggen. Överskottsvatten försiktigt avdrivet under vacuum. Torrviikt: 142 g.

Inspektion av innehållet efter avslutat experiment visade kraftig svällning av materialet i rör I och II som kan ha förorsakat dålig vattenångpenetration till de inre delarna av röret. Materialet i rör III hade bibehållit sin porösa struktur med central gaskanal.

I figuren kan ses att omsättningen ökade drastiskt efter de 2 första cyklerna, sedan saltet fått 'vila' i 10 dygn. En liknande förnyad viloperiod efter 8 cykler gav ingen motsvarande effekt.

I rör III var omsättningen 80-90% av den teoretiska, medan den i övriga rör endast nådde upp till högst 50%. Efter maximum i den tredje cykeln fanns en tendens till succesivt minskande omsättning.

I Figur III:11 visas effektkurvan för den första cykeln. Rör I uppvisar en extremt långsam reaktionshastighet, vilket förklarar den låga omsättningen i detta rör.

I Figur III:12 visas absorptionskinetiken för rör I. Här ses en plötslig ökning i cykel 3, efter det att ventilen varit stängd i 10 dagar. Cykel 4 har

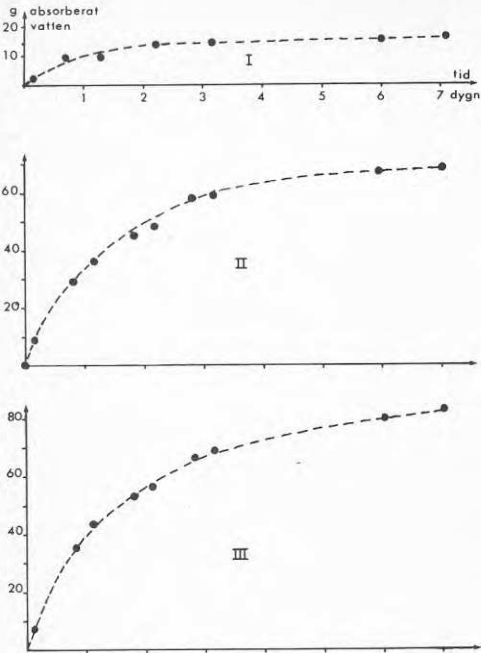


Fig. III:11

Vattenabsorptionen som funktion av tiden för första cykeln i de tre rören. Absorptionshastigheten är extremt långsam i det pulverformiga materialet (rör I)

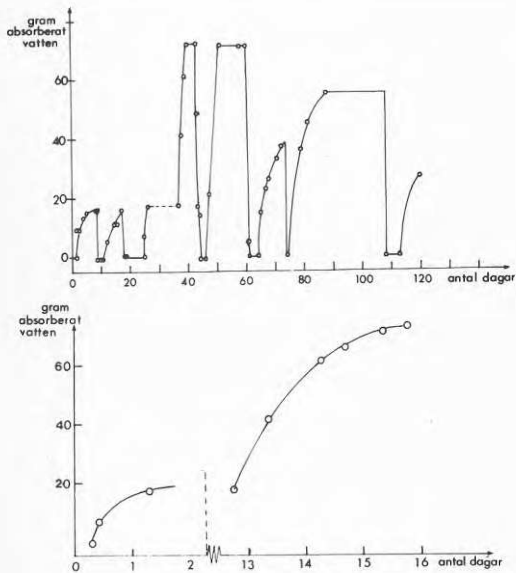


Fig. III:12

Vattenabsorptionen i rör I på reell tidsskala. I det undre diagrammet visas tredje cykeln i större tidsskala. Absorptionen skjuter här fart efter 10 dagars viloperiod.

ett mera normalt utseende. I Figur III:12 visas också den absoluta tidsskalan för cyklingen, här illustrerad för rör I.

De varierande omsättningarna och effekterna för absorptionen har inte kunnat ges någon annan förklaring än närvaron av icke kondenserbara gaser.

För övrigt är en av slutsatserna, som kan dras ur detta experiment, att preparationen har en avgörande inverkan på reaktionshastigheten, liksom saltets kontakt med värmväxlaren har det.

Långtidscyklning med flänsvärmväxlare

Försöken skedde på apparatur av typ f). Saltet fästes direkt på flänsvärmväxlaren genom utkristallisering ur mättad lösning, till vilken 15% vattenglas tillsatts (se sid. 57). Kondensor/evaporatortemperaturen var 10°C , absorptionstemperaturen 30°C och desorptionstemperaturen 60°C . Effektmätning skedde med differensstemperaturgivare Pt-100 och rotametermätning av kylvattenflödet.

I Figer III:13 visas omsättningen i de 8 första cyklerna.

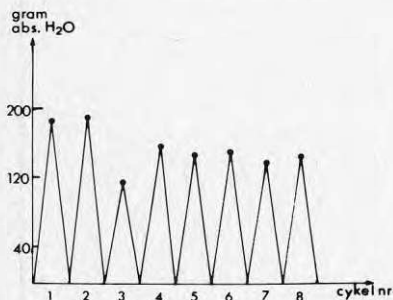


Fig. III:13

Omsättningen (g vatten per cykel)
för Na_3PO_4 på flänsvärmväxlare.
Regenereringstemperatur: 60°C
Urladdningstemperatur: 30°C
Kalla sidans temperatur: 10°C

Figuren visar en tendens till minskande omsättning cykel efter cykel. Värmväxlaren rymde 600 g salt med en teoretisk vattenomsättning av ca 280 g H_2O . Omsättningen var alltså överhuvudtaget låg och av samma storleksordning (drygt 50%) som i preparationscykeln. Som kurvorna i Figur III:14 visar sker emellertid en viss förbättring av kinetiken under absorptionens huvudförlopp efter några cykler.

Diskussion av resultatet av långtidscyklning

Med tanke på de första lovande orienterande undersökningarna av natriumfosfat med mindre kontroll av tryck och temperatur, är resultaten oväntat negativa. Omsättningarna motsvarar 3-5 vatten mot väntade 5.5. Drivande temperaturskillnaden (kyltemperatur-jämviktstemperatur) av $6-8^{\circ}\text{C}$ är tydligen för liten för att ge önskade effekter under det senare skedet av absorptionsprocessen. Större drivande temperaturer kan inte gärna användas, då den som använts redan är mycket, med tanke på att processen endast ger ett ΔT av 26 grader totalt. Risk finns också att 12-hydratet bildas vid lägre temperaturer.

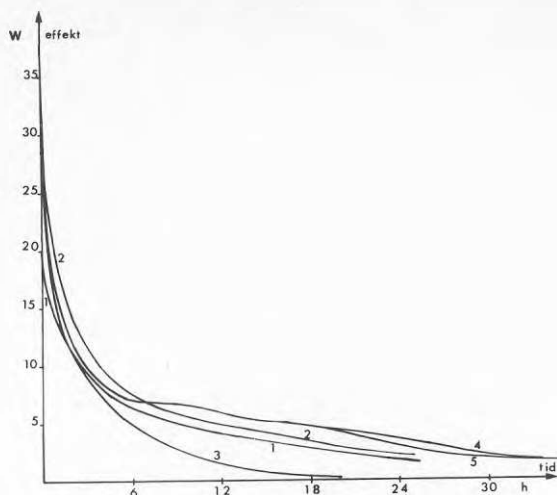


Fig. III:14. Effekten som funktion av tiden för urladdningsförlopp med Na_3PO_4 på flänsvärmeväxlare. Saltmängd: ca 600 g, värmeväxlararea: ca 0.4 m^2 .

kommentar angående experimentella svårigheter

Som tidigare nämnts är det av fundamental betydelse att inga icke kondenserbara gaser finns närvarande i systemet under ett kemiskt värmepumpexperiment. Sådana gaser blockerar helt eller delvis tillförseln av vattenångor till sorbenten under urladdningen, genom att den upphäver de tryckgradienter, som är förutsättningen för transport av vattenånga. Likaså kommer närvaron av luft eller andra icke kondenserbara gaser att blockera delar av eller hela kondensorn vid regenereringsfasen.

På grund av de låga tryck som det är fråga om i vattensystem, behövs det inte mycket sådana främmande gaser för att stora delar av volymen skall blockeras. Små läckage eller ofullständigt avgasad apparatur, sorbent eller sorbat ställer alltså till problem. En stor del av det experimentella arbetet och svårigheterna därvid tenderar därför att handla om vacuumteknik. Oftast har man vid vacuumarbete möjlighet att hålla gasning och små läckage under kontroll med kontinuerlig vacuumpumpning. I kemiska värmepumpexperiment är inte detta fallet. Pumpning skulle störa försöket genom att vatten därvid desorberas från provet. Yttersta noggrannhet måste alltså iakttas vid konstruktion och montering av apparatur. Inga lösningsmedelsrester, flussmedel eller andra föroreningar får finnas i apparaturen. Sorbent och vatten måste avgasas noggrant genom vacuumpumpning innan experimentet startas. Härvid är det en fördel om sorbenten kan värmas till relativt hög temperatur. Avgasning av vatten underlättas om det utsättes för upprepade kristallisations-smältcykler med mellanliggande vacuumpumpning. Ett problem som uppmärksammades vid försöken var de små otätheter som uppstod under försökets gång genom att små mängder finfördelat sorbentmaterial följer med gasströmmen och avsätter sig i ventiler. Vid upprepade demontering (ex.vis för vägning) av sorbentbehållaren läcker små mängder luft in i systemet. Detta inträffade trots att ventilerna till sorbentbehållarna försetts med finmaskigt stål nät och glasfiberfilter.

Ett annat problem som fordrat avsevärd tid är svårigheterna med tryckmätning i dessa system. Använda tryckmätare (dels av piranityp, dels av membrantyp med piezoresistiv givare) har genomgående visat otillfredsställande reproducerbarhet och noggrannhet. Upprepade omkalibreringar har varit mycket tidsödande. Ett speciellt problem är givarnas temperaturberoende.

III:3 VÄRMETRANSPORT I FASTA SORBENTER

Värmetransporten är av fundamental betydelse vid absorption och desorption i fasta material. Värmeledningen från reaktionsstället till värmeväxlaren är en komplicerad funktion av sorbentens värmeledningstal, täthet, värmekapacitet, ångtryck och av reaktionsförloppet. Det är sannolikt, att värmeledningen ofta utgör den begränsande faktorn för effektuttag eller effekttillförsel vid absorptions-desorptionsförlopp.

Här skall mycket kortfattat diskuteras värmeledningens betydelse för reaktionshastigheten i det fall absorbenten uppvisar stegisoterm, och värmetransporten är helt begränsande, d.v.s. reaktionen sker exakt i den takt man lyckas bortföra reaktionsvärmets (absorption) eller tillföra reaktionsvärme (desorption). Reaktionen kommer då att ske i en 'vandrande reaktionszon'.

Antaganden (se även Figur III:15):

1. Trycket antas konstant i hela bädden. (Det nödvändiga tryckfallet för gastransporten försummas.)
2. Temperaturen i sorbenten närmast värmeväxlaren är lika med värmeväxlarens temperatur och är så vald, att saltet vid denna temperatur termodynamiskt ligger i stabilitetsområdet för önskad fas och utanför stabilitetsområdet för nästkommande fas i reaktionsförloppet vid rådande tryck. Området karakteriseras av värmeledningstalet λ .

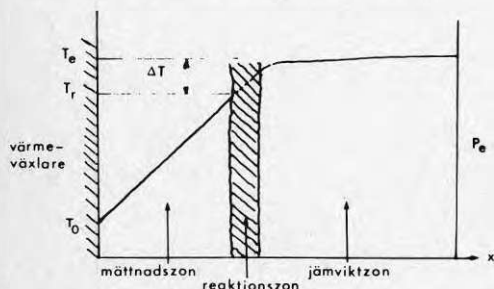
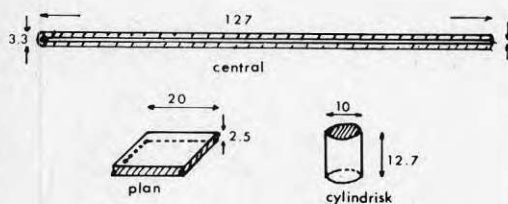


Fig. III:15

Illustration av reaktionszonsmodellen för värmetransportbegränsad absorption. Den heldragna kurvan visar temperaturprofilen under absorptionen (linjär geometri). Reaktionen kommer här att ske i en zon som vandrar från värmeväxlaren och lämnar en mättnadszon efter sig genom vilken värmeledningen begränsas av värmeledningsförmågan.

Den undre delen av figuren visar de tre värmeväxlargeometrier för vilka relativa värmegenomgången illustreras i fig. III:16. Geometrierna har samma förhållande mellan värmeväxlaryta och volym.



3. Den exoterma absorptionsreaktionen sker i en smal reaktionszon, som karakteriseras av ett tvåfasområde, där reaktionstemperaturen T_r skiljer sig från jämviktstemperaturen T_e vid rådande tryck med beloppet $\Delta T = T_e - T_r$. ΔT utgör alltså den drivande temperaturdifferensen för reaktionen.

4. Bortom reaktionszonen ligger ett område med jämviktstemperaturen T_e . Sorbenten befinner sig här i tvåfasjämvikt med infinitesimal omsättning till den högre fasen och karakteriseras av att värmeledningen kan försummas genom att värmetransporten här sker genom absorption-desorptionsförlopp. Motståndet för gastransport försummas.

5. Värme- och gastransportmotståndet inom partiklarna försummas, liksom kemiska reaktionshämningar.

Under reaktionens gång flyttas reaktionszonen allt längre från värmeväxlaren. Därmed minskar värmetransporten genom mättnadsfasen pga minskad temperaturgradient.

För att ge en uppfattning om värmetransportbegränsningens och värmeväxlargeometriens betydelse ges nedan en approximativ beräkning av den relativa värmeomgången för tre olika värmeväxlargeometrier med samma förhållande mellan värmeväxlaryta och sorbentmängd (se Figur III:15).

Värmeomgången i ett skikt beskrivs av värmeledningsekvationen

$$\frac{dQ}{dt} = \lambda A(x) \cdot \frac{\partial T}{\partial x} \quad \text{...../III:1/}$$

där x är avståndet från värmeväxlaren

λ är värmeledningskoefficienten

$A(x)$ är skiktytan vid avståndet x .

Med villkoret för stationär värmeomgång i plan geometri erhålles under förutsättning att värmekapaciteten försummas:

$$\dot{Q} = -\lambda A(s) \cdot \frac{T_0 - T_r}{s} \quad \text{...../III:2/}$$

där s är reaktionszonens läge.

Omsättningsgraden α definieras som

$$\alpha = \frac{V_\alpha}{V_0} \quad \text{...../III:3/}$$

där V_α = den omsatta volymen = $A \cdot s$

V_0 = totala volymen = $A \cdot x_0$ (x_0 är skiktets totala tjocklek)

Ekv./III:2/ och /III:3/ ger

$$\dot{Q} = -\frac{\lambda V (T_0 - T_r)}{\alpha x_0^2} \quad (\text{för plan geometri}) \quad \text{...../III:4/}$$

För cylindrisk geometri med värmeväxling på utsidan gäller

$$\dot{Q} = -\lambda 2\pi L \frac{(T_o - T_r)}{\ln R_o/R} \quad \text{...../III:5/}$$

där R_o är radien vid värmeväxlarytan

R är radien vid reaktionszonen och

L är värmeväxlarens längd

Med insättning av $V = \pi R_o^2 \cdot L$ i ekv./III:5/ erhålles

$$\dot{Q} = -\frac{\lambda 2V(T_o - T_r)}{R_o^2 (\ln R_o/R)} \quad \text{(för cylindrisk geometri med utvändig värmeväxling) \quad \text{...../III:6/}}$$

$$\text{där } R = \sqrt{R_o^2(1-\alpha)}$$

Med central värmeväxling erhålles på samma sätt med $V = \pi(R_1^2 - R_o^2)$, där R_1 är skiktets yttre radie

$$\dot{Q} = \frac{2\lambda V(T_o - T_r)}{(R_1^2 - R_o^2) \ln(R_o/R)} \quad \text{(för cylindrisk geometri med invändig värmeväxling) \quad \text{...../III:7/}}$$

$$\text{där } R = \sqrt{\alpha(R_1^2 - R_o^2) + R_o^2}$$

I Figur III:16 illustreras relativa värmetransporten som funktion av omsättningen i lagret vid de tre olika geometrierna: plan geometri, cylindrisk geometri med innanför liggande sorbent och cylindrisk geometri med utanpå liggande sorbent. I alla tre fallen har beräkning skett med 1 liter volym och en värmeväxlaryta av 400 cm^2 .

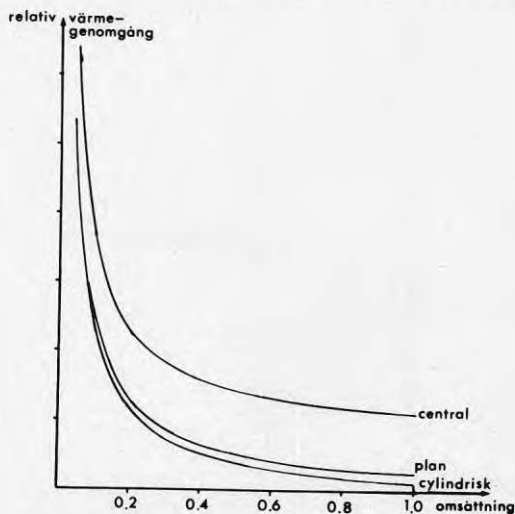


Fig. III:16. Beräknad relativ värmegenomgång för absorptionsbäddar med tre olika värmeväxlargeometrier enl. fig. III:15 som funktion av omsättningen i bädden.

I det plana fallet blir värmemotståndet direkt proportionellt mot avståndet mellan reaktionszon och värmeväxlare och omvänt proportionellt mot temperaturskillnaden mellan värmeväxlare och jämviktstemperatur. Detta leder till en våldsam minskning av uttagbar effekt som funktion av omsättningen. I de utförda försöken har oftast en cylindrisk geometri använts med sorbent innanför cylinderytan. I detta fall avtar effekten än snabbare p.g.a. att avståndet till reaktionszonen växer snabbare med omsättningen. Klart fördelaktigast är att använda en central värmeväxlare med smala värmeväxlarrör, där alltså reaktionszonen utbreder sig koncentriskt kring värmeväxlaren.

Vid små omsättningar kommer värmetransporten att begränsas av värmeövergång till värmeväxlare och av kemiska faktorer, vilket leder till mindre dramatisk ändring av effekten som funktion av omsättningen, än den ovan diskuterade. Värmeledningmotståndet kommer att vara beroende av ångtrycket, vilket här försummas.

Vid desorptionen kan samma förhållanden väntas som vid absorption, men värmeledningstalet λ i den torra porösa substansen närmast värmeväxlaren är sannolikt mindre, varför större värmetransportmotstånd kan väntas vid laddning av lagret.

IV:1.1 DISKUSSION AV SYSTEMLÖSNINGAR

Många olika typer av principiella systemlösningar för att med absorptionsprocesser lagra energi eller omvandla energi på effektivast möjliga sätt med hänsyn tagen till arten av primärenergi och den typ av energi, som efterfrågas, har diskuterats, se ref.(38-41). Vad man eftersträvar, är en anpassning till primärenergin, så att den erforderliga drivenergin för absorptionsprocessen så nära som möjligt är avpassad till kvaliteten på tillgänglig primärenergi. Likaså avpassas absorptionsprocessens utförande så, att den erhållna sekundärenergin i kvalitet överensstämmer med behovet vid utnyttjandet. Energiomvandlingsprocessen mellan dessa båda arbetspunkter eftersträvas att göras så reversibel som möjligt. Detta betyder, att temperaturer mellan värmeväxlade steg i absorptionsprocessen skall ligga så nära varandra som möjligt, vidare att trycknivåerna i massöverföringskoppling mellan olika steg skall vara så lika som möjligt. Massflöden vid olika temperaturer värmeväxlas i motström. Så kan principer för absorptionsprocesser som energitransformationsverktyg konstrueras, som teoretiskt ger mycket höga utbyten av sekundärenergi i förhållande till primärenergin. Man skall emellertid hålla i minnet, att reaktionshämningar i speciellt fasta kemikalier kan kräva relativt stora drivande potentialer (tryckfall), vidare att all värmeväxling, speciellt vid höga effekter, är beroende av stora temperaturfall. Inte minst gäller det senare våra konventionella uppvärmningssystem, som ofta fordrar 30-60 graders temperaturfall för att ge tillräcklig effekt under uppvärmningssäsongen.

Slutsatsen blir att teoretiska verkningsgrader beräknade för teoretiska ideala värmepumpsprocesser har litet med verkligheten att göra.

Icke desto mindre kan det vara av intresse att genom att penetrera olika möjliga lösningar till absorptionsprocesser skapa underlag för ett bättre utnyttjande av våra primärenergiresurser och söka lösa något av morgondagens och dagens behov av energilagring för att ta till vara intermitterent flödande energi, som sol och vind, samt skapa möjlighet att utnyttja energiflöden, som förekommer på fel plats och vid fel tidpunkt för att kunna utnyttjas effektivt. I ref.(41) diskuteras en del principiella systemlösningar för kemiska värmepumpsprocesser, där nyttjandegraden av primärenergin kan höjas. I det följande skall därför mycket kortfattat beskrivas några av dessa samt ytterligare ett par, där man genom speciella knep kan använda instabila kemikalier eller låga evaporatorer temperaturer.

Vid litteraturgenomgången har det visat sig, att många kemikalier med eljest stor absorptionsförmåga och teoretiskt stora temperaturlyft, inte kan användas p.g.a. omvandling till flytande fas vid förhållandevis låga temperaturer. Från systemteknisk synpunkt är det fördelaktigt, om utomhusluft kan användas till evaporatorn. Koppling med flytande resorptionssteg kan då vara en lösning.

IV:1.2 FÖRSLAG TILL SYSTEMLÖSNINGAR

Vid diskussionen av de olika systemlösningarna hänvisas till figurerna Figur IV:1 - IV:6. Principerna illustreras här med skisser och principiella $l_{mp} = f(1/T)$ - diagram.

Seriekoppling av desorptionssteg

Om hög temperatur finns tillgänglig vid laddningen och sorptionsmedlet tål sådana temperaturer utan smältning, kan regenereringen ske vid så hög temperatur, att kondensationsvärmets kan utnyttjas för laddning av ytterligare ett steg. Arrangemanget tillåter värmefaktorer på 1.6 eller mer. ($\eta = 1 + \Delta H_c / \Delta H_a$). Se Figur IV:1.

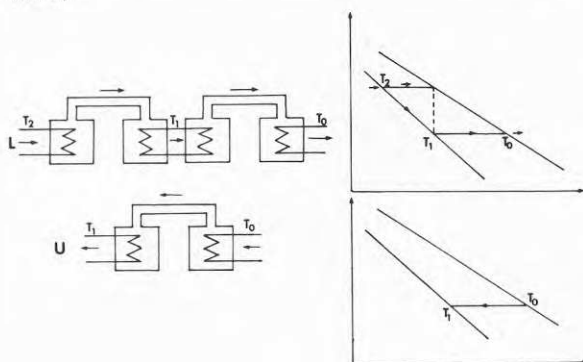


Fig. IV:1. Symbolisk och grafisk illustration av periodisk absorptionsvärmepump med seriekoppling vid regenereringen. Diagrammet till höger visar jämviktslinjer för absorption och kondensation i $l_{mp} = f(1/T)$ -form. ($T_2 > T_1 > T_0$). Den vertikala streckade linjen symboliserar värmeväxling mellan kondensationen i första steget och desorptionen i andra steget.

Seriekoppling av absorptionssteg

Samma princip som i Fig. IV:1, men där laddning och urladdningsförlopp omkastas. Här sker alltså laddning vid låg temperatur, medan urladdning sker vid förhöjd temperatur, genom att vattenångstrycket höjs genom att absorptionsvärmets från första steget får driva evaporatorn för det andra steget. Teoretisk värmepumpsfaktor: $0.5 \Delta H_a / \Delta H_c$ (ΔC_p försummas)

Utnyttjande av värme i desorptionssteg

Se Figur IV:2. Samma princip som i Figur IV:1, men där behov finns av värme vid uppladdning.

Tretanksystem (A,B,C) med sorptionsregenerering av sorbent

Sorbenten i tank C regenereras vid sänkt ångtryck och temperatur genom att gasen resorberas i tank A, som regenereras i en speciell cykel. Processen har analyserats i större detalj i Avsnitt IV:2. Principen framgår av Figur IV:3.

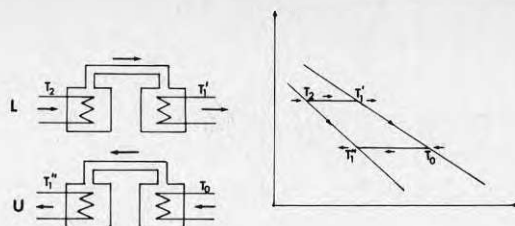


Fig. IV:2. "Normal" varmepumpsmod där kondens och absorptionsvärme utnyttjas.

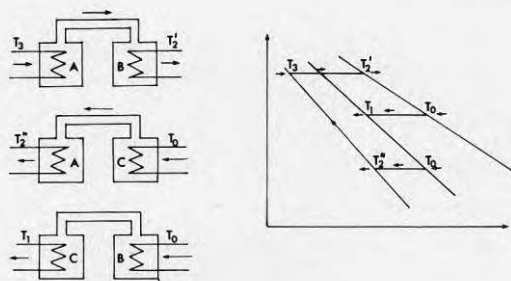


Fig. IV:3. "Tretankssystem" med resorption i zeolit under regenereringen av salthydrat. (A:zeolit, B:kondensator/evaporator, C:salthydrat). Se även avsnitt IV:2.3.

Resorption i flytande system vid laddning

I Figur IV:4 illustreras ett förslag med resorption i en kontinuerlig process.

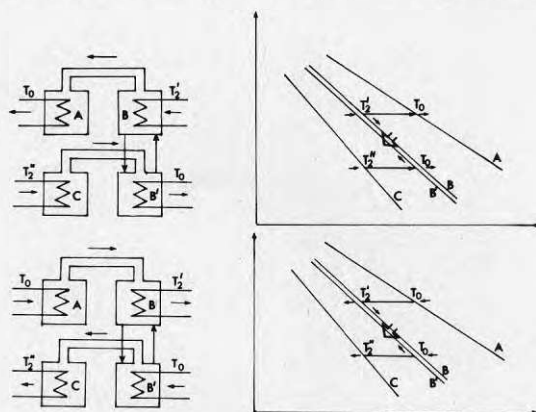


Fig. IV:4. Regenerering med hjälp av flytande resorptionssystem. Sorbenten (i tank C) kan regenereras vid reducerat ångtryck genom att gasen resorberas i den flytande sorbenten (B'). I tank B regenereras den flytande sorbenten. Vätskan cirkuleras i motströms värmeväxling med hjälp av cirkulationspump mellan B och B'. Vid urladdning kan förloppet reverseras. Därvid erhålles användbart värme på två ställen.

Det flytande systemets tryckkaraktäristik ligger här mellan den för det fasta sorbentsystemet och flytande vatten. På detta sätt undviks höga temperaturer i sorbenten vid såväl laddning som urladdning. Vid laddning sker resorption i en saltlösning (tank B'), vilket håller regenereringstemperaturen nere i sorbenten (tank C). Saltlösningen regenereras kontinuerligt genom cirkulation med motströms värmeväxling mellan tankarna B och B'. Temperaturnivåerna kan lätt ändras genom ändring av koncentrationen i salttankarna. Vid värmeuttag kan processen reverseras, vilket illustreras i figuren. Då erhålles användbart absorptionsvärme på två ställen i systemet. Man kan säga, att lagringstätheten har blivit fördubblad genom detta knep. Givetvis kan laddning eller urladdning ske i ett steg, medan det andra steget sker på angivet sätt. Principen är användbar för sådana salter, där irreversibla förändringar sker vid höga temperaturer, men där saltet har mycket god absorptionsförmåga. Exempel är magnesiumklorid, som hydrolyseras, eller natriumhydroxid (0-1-hydrat), som smälter vid 62°C .

Förångning från flytande sorbent vid urladdning

I Figur IV:5 illustreras en liknande princip som den föregående. Här sker laddning på samma sätt, medan urladdningen sker genom att tankarna A (evaporator) och B (utspädd saltlösning) kortschlutes. Härigenom kan all lågtemperaturvärme tillsättas saltlösningen B' och därmed kan mycket låga temperaturer användas vid förångningen. Detta är en lämplig process, när utomhustemperaturer önskas användas. Kortslutningen av salt och evaporatortank är likvärdig med tillsättande av flytande vatten för att kompensera den ökande saltkoncen-

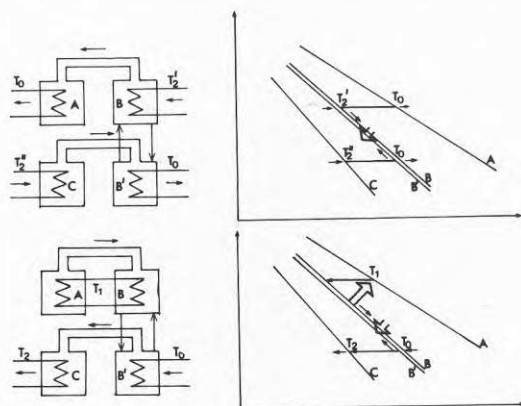


Fig. IV:5. Samma som i Fig. IV:4 men här kortschluts evaporatorn (A) med absorbern (B) vid urladdning (likvärdigt med att tillsätta flytande vatten till den koncentrerade lösningen). Lågtemperaturvärmes tillsättas här lösningen i B' vars koncentration kan väljas så att fryssning ej inträffar.

trationen i lösningen. Relativt låga saltkoncentrationer kan utnyttjas, beroende på hur höga ångtryck sorbenten tål vid absorptionstemperaturen. Saltkoncentrationen kan också varieras beroende på utomhustemperaturen.

Regenerering genom resorption i flytande sorbent

Figur IV:6 visar hur den kontinuerliga processen kan utnyttjas, då sorbenten inte tål höga laddningstemperaturer, men kan användas i ett steg vid absorptionen. Saltlösningen regenereras här vid hög temperatur, varvid kondensvärmet får driva desorptionen från sorbenttank C. Det kan eventuellt vara problematiskt att hitta saltlösningar, som kan klara så stora temperaturintervall, som det här blir fråga om. Svavelsyra kan vara ett alternativ. Processen kan vara lämplig för t.ex. magnesiumklorid.

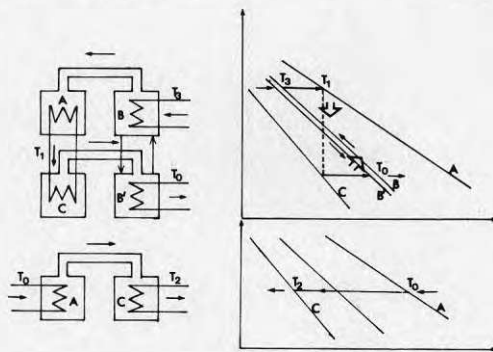


Fig. IV:6. Systemprincip där resorption sker i flytande sorbent (B') vid regenereringen. Den flytande sorbenten regenereras vid så hög temperatur att kondensvärmet (A) kan utnyttjas för desorptionssteget (tank C). På detta sätt reduceras den temperatur för vilken lagringsmediet utsättes under regenereringen.

IV:2.1 ANALYS AV SYSTEMLÖSNINGLÖSNINGAR

En fullständig analys av systemlösningar bör givetvis innehålla dels en termodynamisk beskrivning av systemet och dels en beräkning av temperaturnivåer och omsatta värmen i olika delar och olika steg i processen. Dessutom bör den innehålla en termodynamisk analys av det slag som brukas för t.ex. kraftproduktionsprocesser med beräkning av entropiproduktion i alla olika steg i processen som ett mått på irreversibiliteten (eller ett mått på förlusten av möjligheten att erhålla nyttigt arbete). En sådan analys är långt över ambitionsnivån i denna rapport.

För att illustrera principen för beräkning av omsatta värmemängder under reversibla förhållanden (den enda irreversibiliteten är arbetsgasens uppvärmning till arbetstemperaturen) skall här användas ett förenklat beräknings sätt, som lätt kan illustreras i H-T-diagram.

IV:2.2 ANVÄNDNING AV H-T-DIAGRAM

För slutna cykliska termodynamiska processer kan värmeinnehållet i varje punkt av arbetscykeln beskrivas med en punkt i H-T-diagrammet. Om endast reversibla ändringar i systemets tillstånd tillåtes, blir också alla ändringar i H under processens gång lika med systemets värmeutbyte med omgivningen. Värmeutbytet under processtegen är alltså lika med de vertikala avstånden i diagrammet. Linjer i diagrammet utgör en sluten cykel för en cyklisk process. I det exempel, som nedan ges har ΔH -värdena approximerats med ΔH^0 -värden, trots att processen ej utförts vid standardtillstånden. I förhållande till andra approximationer blir felet p. g. a. detta dock litet.

IV:2.3 ANALYS AV TRETANKSYSTEM

I avsnitt IV:1.2 har ett tretankssystem föreslagits som kemisk värmepumpprocess. Beräkning av vämeomsättningen vid en cykel i detta system har presenterats vid BFR:s Tysk-Svenska symposium om termokemisk energilagring i Stockholm sept.1980 (42). Här skall kortfattat redogöras för beräkningsgången.

Steg 1 : Desorption av vatten från CaA-zeolit vid 200°C , kondensation av vatten vid 80°C .

Steg 2 : Desorption av vatten från $\text{CaCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}-2\text{H}_2\text{O}$ vid 10°C , absorption av vatten i zeolit vid 80°C .

Steg 3 : Absorption av vatten i $\text{CaCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}-4\text{H}_2\text{O}$ vid 40°C , förångning av flytande vatten vid 10°C .

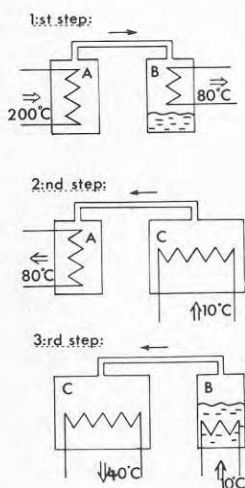


Fig. IV:7. Schematisk framställning av tretankssystem med resorption i zeolit.

A: Zeolittank
B: Kondensator/Evaporator
C: Salthydrat-(lågtemperatursorbent) tank

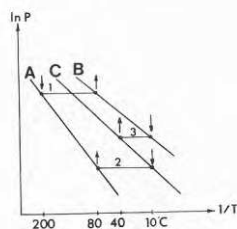


Fig. IV:8. Grafisk framställning av trestegsprocessen ovan i $\ln p = f(1/T)$ -diagram.

↑ symboliserar bortförd värme
↓ symboliserar tillförd värme

Stegen illustreras i Figur IV:7, i ett $\ln p=f(1/T)$ -diagram i Figur IV:8 och i ett H-T-diagram i Figur IV:9.

För de olika stegens beteckningar hänvisas till Figur IV:9.

Som ett numeriskt exempel har följande system valts:

Hög temperaturcykel: Zeolit:Linde 5A, CaA-zeolit med bindemedel

Låg temperaturcykel: $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Alla beräkningar baseras på : 1 kg vatten(B)

6.67 kg zeolit (A) och

4.08 kg $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (C)

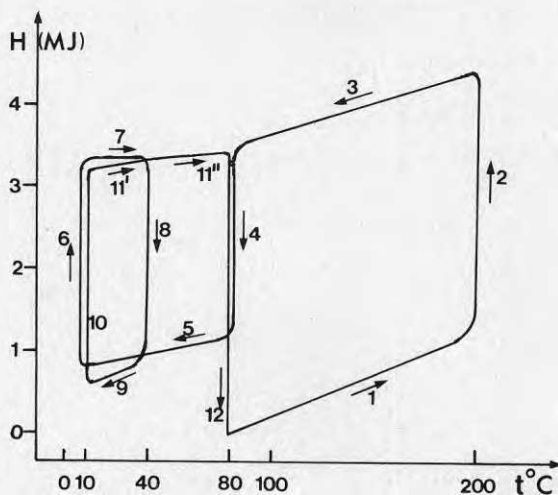


Fig. IV:9. H-T (Entalpi-Temperaturdiagram) illustrerande processen i tretankssystemet ovan. Siffrorna i diagrammet hänvisar till motsvarande siffror i beräkningarna nedan. Diagrammet är utfört i skala enligt beräkningar baserade på 1kg vatten, 6.7 kg zeolit och 4.1 kg kalciumkloriddihydrat.

C_p för fuktig zeolit har beräknats ur C_p för torr zeolit + C_p för flytande vatten, motsvarande dess vatteninnehåll.

Källor för använda data:

Linde 5A-molekylsikt zeolit:

C_p -värden, kapaciteter och ångtryck: ref.(43)

ΔH -värden: ref.(44)

Salthydrat: ref.(30)

Vatten: ref.(29)

- (1) Uppvärmning av fuktig zeolit ($80 \rightarrow 200^\circ\text{C}$):

$$\Delta H_1 = (m_A + m_B) \cdot \int C_p \text{ (fuktig A)} dT \sim m_A \cdot \int C_p(A) dT + m_B \cdot \int C_p^L(B) dT$$

$$\bar{C}_p(A) = 1.29 \text{ J/g,K}$$

$$C_p^L(B) = 4.18 \text{ J/g,K}$$

$$\underline{\underline{\Delta H_1 = 1274 \text{ kJ}}}$$

- (2) Desorption av $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ vid 200°C :

$$\Delta H_2 = -\Delta H_{12} + \int \Delta C_p dT = -\Delta H_{12} - \Delta H_3 - \Delta H_4$$

$$\Delta H_{12} = -62.7 \text{ kJ/mol} = -3480 \text{ kJ}$$

$$\underline{\underline{\Delta H_2 = 3218 \text{ kJ}}}$$

- (3) Kylning av torr zeolit och $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ ($200 \rightarrow 80^\circ\text{C}$):

$$\Delta H_3 = m_A \cdot \int C_p(A) dT + m_B \cdot \int C_p^g(B) dT$$

$$\bar{C}_p(A) = 1.29 \text{ J/g,K}$$

$$\bar{C}_p(B) = 2.01 \text{ J/g,K}$$

$$\underline{\underline{\Delta H_3 = -1012 \text{ kJ}}}$$

- (4) Kondensation av $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ vid 80°C :

$$\underline{\underline{\Delta H_4 = -2306 \text{ kJ}}}$$

- (5) Kylning av $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ ($80 \rightarrow 10^\circ$):

$$\underline{\underline{\Delta H_5 = -292.6 \text{ kJ}}}$$

- (6) Förångning av $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ vid 10°C :

$$\underline{\underline{\Delta H_6 = 2467.9 \text{ kJ}}}$$

- (7) Uppvärmning av $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ ($10 \rightarrow 40^\circ\text{C}$)

$$C_p^g(B) = 1.89 \text{ J/g,K}$$

$$\underline{\underline{\Delta H_7 = 56.8 \text{ kJ}}}$$

- (8) Absorption av $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ på $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ vid 40°C :

$$\Delta H_8 = -\Delta H_{10} + \int \Delta C_p dT = \Delta H_{10} - \Delta H_{11}' - \Delta H_9$$

$$\Delta H_{10} = 2611 \text{ kJ (ber. från P-T-data)}$$

$$\Delta H_{11}' = 188 \text{ kJ}$$

$$\Delta H_9 = -203 \text{ kJ}$$

$$\underline{\underline{\Delta H_8 = -2596 \text{ kJ}}}$$
- (9) Kylning av $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($40 \rightarrow 10^\circ\text{C}$):

$$\Delta H_9 = m_C \cdot \int C_p(\text{C, 4 hydr}) dT$$

$$\underline{\underline{\Delta H_9 = -203 \text{ kJ}}}$$
- (10) Desorption av $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ från $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ vid 10°C :

$$\underline{\underline{\Delta H_{10} = 2611 \text{ kJ}}}$$
- (11)' Uppvärmning av $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ och $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ ($0 \rightarrow 40^\circ\text{C}$)

$$\Delta H_{11}' = m_C \int C_p(\text{C, 2 hydr}) dT + m_B \int C_p^g(\text{B}) dT$$

$$C_p(\text{C, 2 hydr}) = 1.07 \text{ J/g, K}$$

$$C_p^g(\text{B}) = 1.89 \text{ J/g, K}$$

$$\underline{\underline{\Delta H_{11}' = 188 \text{ kJ}}}$$
- (11)" Uppvärmning av $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ ($40 \rightarrow 80^\circ\text{C}$):

$$\Delta H_{11}'' = m_B \int C_p^g(\text{B}) dT$$

$$\Delta H_{11}'' = 75 \text{ kJ}$$

$$\underline{\underline{\Delta H_{11}'' = 263 \text{ kJ}}}$$
- (12) Absorption av $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ på zeolit vid 80°C :

$$\underline{\underline{\Delta H_{12} = -3480 \text{ kJ}}}$$

För beräkning av omsatta värmemängder gäller:

a) Tillförd värmemängd i högtemperaturcykeln:

$$Q_1 = \Delta H_1 + \Delta H_2 = 1274 + 3218 = \underline{\underline{4492 \text{ kJ}}} \text{ per kg omsatt vatten}$$

b) Uttagbar värmemängd vid 80°C :

$$Q_2 = - (\Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_{12} + \Delta H_{11}) = - (-1012 - 2306 - 3480 - 3480 + 263)$$

$$Q_2 = \underline{\underline{6535 \text{ kJ}}}$$

c) Tillförd värmemängd vid 10°C :

$$Q_3 = \Delta H_{10} + \Delta H_6 = 2611 + 2468 = \underline{\underline{5080 \text{ kJ}}}$$

d) Uttagbar värmemängd vid 40°C :

$$Q_4 = - (\Delta H_8 + \Delta H_{11}') = - (-2596 + 188) = \underline{\underline{2408 \text{ kJ}}}$$

Teoretisk värmefaktor:

$$\eta = \frac{\text{Användbart värme}}{\text{Tillfört högtemperaturvärme}} = \frac{Q_2 + Q_4}{Q_1} = \frac{8943}{4492} = 2$$

Med de approximationer som gjorts erhålles alltså en teoretisk värmefaktor av 2. I praktiken blir den givetvis lägre, då dels irreversibiliteter av olika slag inträder, dels konstruktionsmaterial, värmeväxlare, isolering o.s.v. uppvärms och avkyls.

IV:3 KONSTRUKTION AV FÖRSÖKSMODELLER

På institutionens verkstad och på laboratoriet har två typer av systemapparat för kemiska värmepumpar konstruerats och byggts. Modellerna är avsedda att användas för relativt väl utprovade absorptionssystem.

Integrerad absorptionstank

Se Figur IV:10

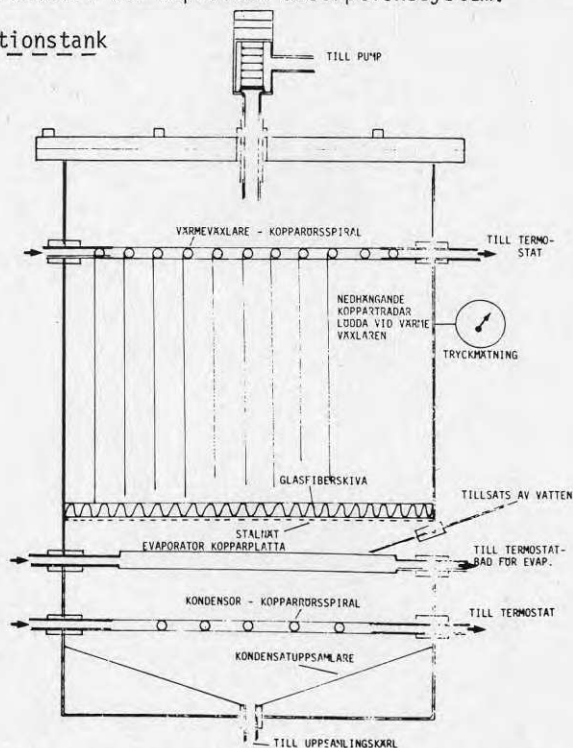


Fig. IV:10. Skiss av sorbenttank med integrerad evaporator och kondensor.

Absorptionstanken utgöres av en ståltank (3 mm gods) med integrerad evaporator och kondensor. Värmeväxlaren består av en kopparrörsspiral (10 mm) i övre delen av tanken. Vid spiralen är fästade ca 200 koppartrådar fastlödda vid spiralen och vilka löper vertikalt ner genom sorbentbädden. Bädden avskiljs från evaporator/kondensorutrymmet av ett stålnät, på vilket vilar en glasfiberskiva. Kondensorn utgöres av en kopparspiral ca 7 cm från botten av tanken och en trattformad uppsamlingsplåt för kondensatet. Kondensatet lämnar behållaren genom ett rör, som löper genom botten och anslutes till en uppsamlingsflaska via en flexibel slang. Evaporatorn ligger strax över kondensorn och utgöres av en vattengenomströmmad kopparplatta, på vilken en glasfiberväv är monterad. Glasfibervävens uppgift är att sprida ut vattnet för bättre kontaktyta. Genomföringar finns i tanken för termostatering av värmeväxlare, evaporator och kon-

densor. Ytterligare en genomföring finns för flytande vatten som via en ventil och ett rör som slutar på evaporatorytan, tillåter tillsats av vatten till evaporatorn under urladdningsförloppet. Via en hälgätad ventil är tanken ansluten till vacuumpump.

Tretanksystem

Denna modell avser att testa den systemlösning, som tidigare beskrivits som tretanksystemet (avsnitt IV:2 samt Figur IV:3), d.v.s. där en zeolit regenereras vid hög temperatur och sedan efter avkylning torkar ett salt. I den första omgången avses att testa systemet med metaborsyra som sorbent. Systemets uppbyggnad framgår av Figur IV:11.

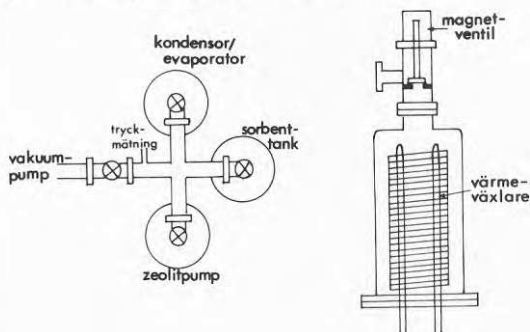


Fig. IV:11. Principuppbyggnad av tretanksystemet. De tre behållarna är försedda med magnetventiler för automatisk styrning. Till höger i figuren visas uppbyggnaden av sorbenttanken.

De tre tankarna är uppbyggda runt ett vakuumkors med tryckmätning. Vacuumventilerna är av magnetventiltyp, styrbara från ett yttre programverk. Ventilerna är konstruerade och tillverkade på institutionens verkstad, liksom övriga delar av utrustningen. Evaporatorn är uppbyggd med samma princip som den evaporator, som använts på vacuumlinjen, som tidigare beskrivits, se Figur III:4b. Sorbenttanken är av samma typ med flänsvärmväxlare, som tidigare använts för långtidscyklning, se avsnitt III:2.4. Zeolitpumptanken är konstruerad enligt Figur IV:12.

I en inre stålbehållare, som uppvärms med mantlad värmespiral (Philips Thermo-Coax) befinner sig zeoliten. I den yttre manteln cirkuleras luft för kylning av zeoliten och för borttransport av absorptionsvärme.

Steg 1 och 2 beskrivna ovan under avsnitt IV:2.2 avses att köras 6-10 gånger, tills sorbenten är helt uttorkad. Sedan körs urladdningscykel 3 en gång, varefter processen återgår till cyklerna 1 och 2. Omställning mellan cykel 1 och 2 sker enligt automatiskt programverk, som öppnar och stänger ventiler för gasen samt styr kylflödena. Omställning till urladdningscykel (steg 3) avses

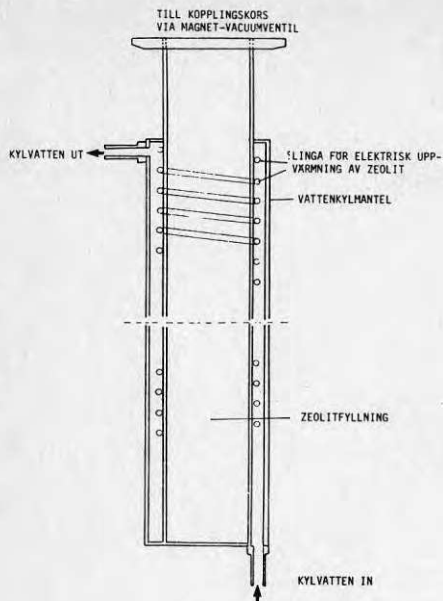


Fig. IV:12.

Uppbyggnad av zeolittanken för tretanksystemet. Regenereringen av zeoliten sker med elektrisk ström genom Thermocoax-elementet som är hårdlött till rörväggen. Kylning sker med luft (ev. vatten) i yttre manteln. Rymd ca 600 ml.

åtminstone till en början att ske manuellt. Effekterna till och från de olika stegen i processen registreras med differensstemperaturgivare på flödena samt med tillslagstid av den elektriska strömmen till zeolittanken vid regenereringen.

Apparaturen är f.n. i sitt slutskede av konstruktionsarbete och kommer inom en snar framtid att monteras.

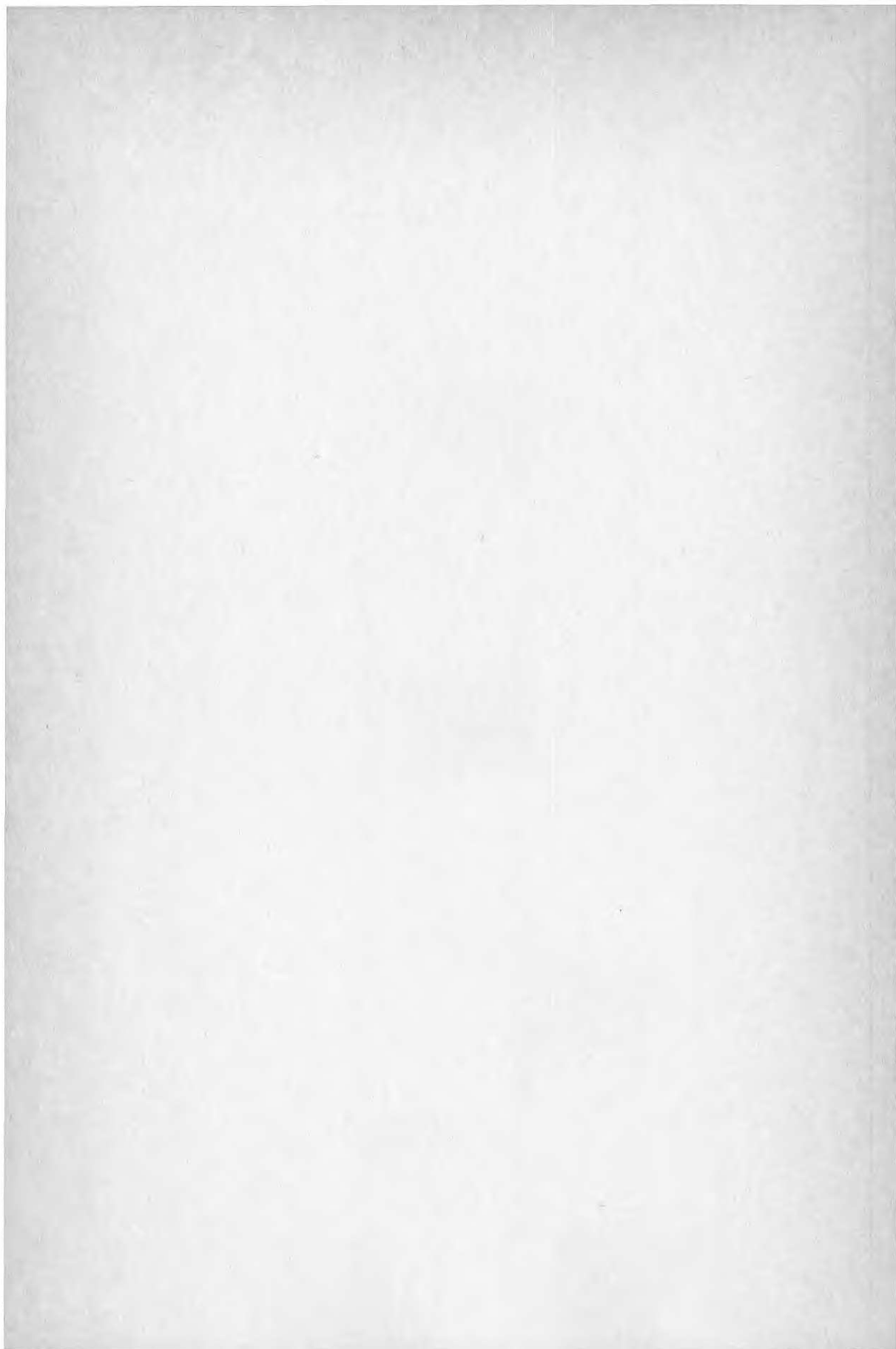
LITTERATUR

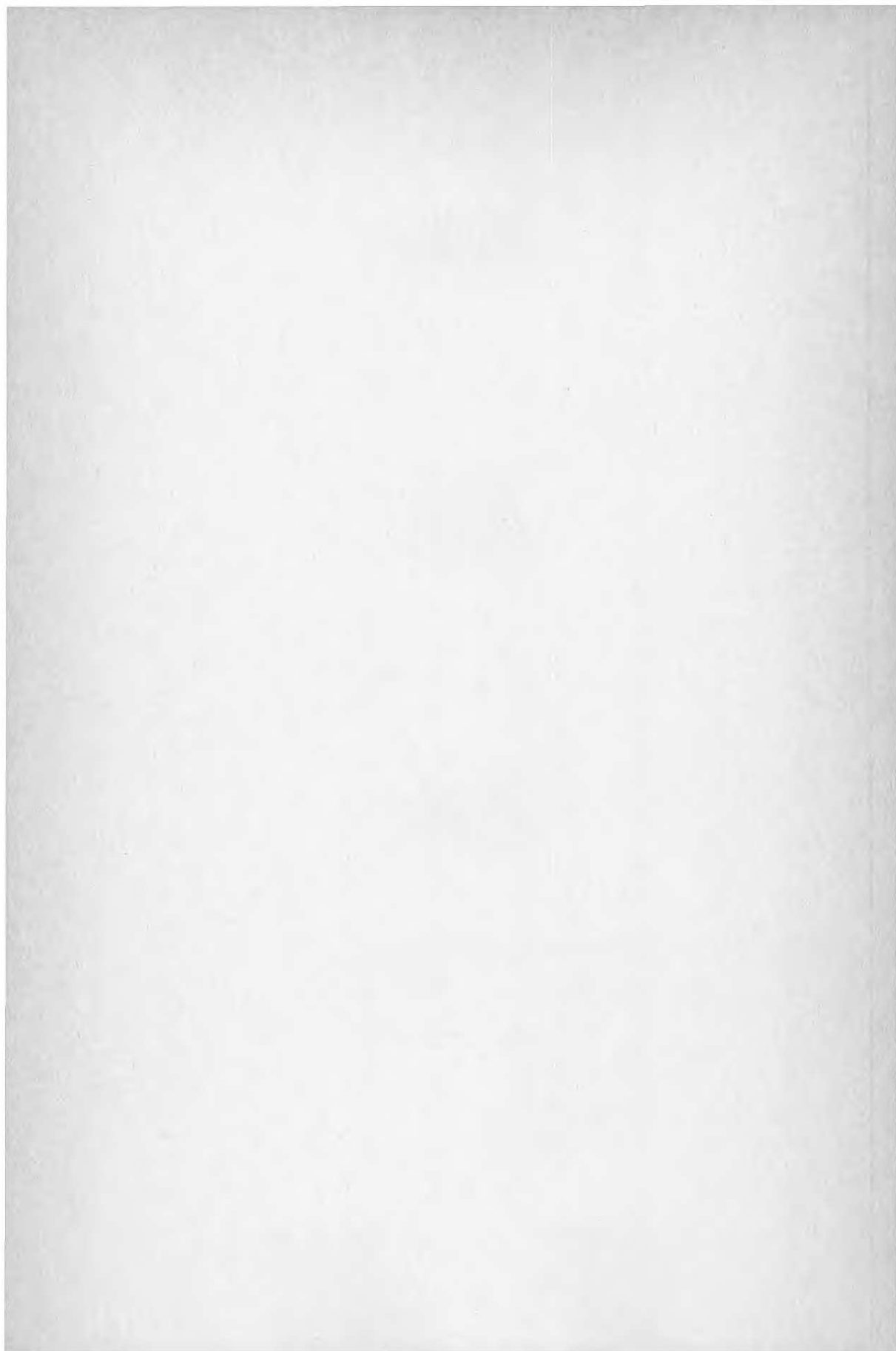
1. Wettermark, G, Carlsson, B & Stymne, H, 1978, Lagring av värme - en översikt över metoder och möjligheter. (Statens råd för byggnadsforskning.) Rapport R 70, Stockholm.
2. Wettermark, G, Carlsson, B & Stymne, H, 1979, Storage of Heat - A Survey of Efforts and Possibilities. (Swedish Council for Building Research.) Document D2, Stockholm.
3. Wettermark, G, Carlsson, B & Stymne, H, 1978, Den kemiska värmepumpen. VVS-tidningen, vol.4, Stockholm.
4. Alefeld, G, 1975. Värme, 81, p.89
5. Alefeld, G, 1975. Energie, 27, p.180
6. Mc Bride, J R, 1981. (Int.Conf. on Energy Sources of Energy) Proceedings, p.29, Brighton.
7. Int. Sem. on Thermochem. Energy Storage, ed. Wettermark, G, Proceedings, 1980 (Swedish Council for Building Research.) Document D25, Stockholm.
8. Goldstein, M, 1961, (U.N.Conf. on New Sources of Energy), Proceedings, E35-S7, Rome.
9. Daniels, F, 1964, Direct Use of the Sun's Energy. (Yale University Press.), New Haven.
10. Bjurström, H & Raldow, W, 1980, Uppvärmning, kylning och energilagring med hjälp av absorptionsprocessen. (Styrelsen för Teknisk Utveckling.) Inf. nr 200, Stockholm.
11. Bjurström, H & Raldow, W, 1981, Int.J.Energy Research, 5, p.43
12. Raldow, W, Ref.7, p.33
13. Lourduoss, S, Schuler, T & Raldow, W, 1980. (3rd Int. Solar Forum.) Proceedings, p.683, Hamburg.
14. Bezzi, S, 1935, Gazz.,65, p.766
15. Menzel, H, Schulz, H & Deckert, H, 1934, Z. Anorg. Chemie, 220, p.49
16. Tazaki, H, 1940, J.Sci. Hiroshima Univ. A, 10, p.37 (från Ref. 30, del 13B, p.148)
17. Shibata, F E, 1930/31, J.Sci.Hiroshima Univ. A1, p.215 (från Ref. 30, Erg.21, p.855)
18. Baxter, G P & Starkweather, H W, 1926, J.Am.Chem.Soc., 38, p.2038
19. Acheson, D T, 1963, (Int.Symp. Humidity Moisture), Proceedings, 3, p.521, Washington D C.

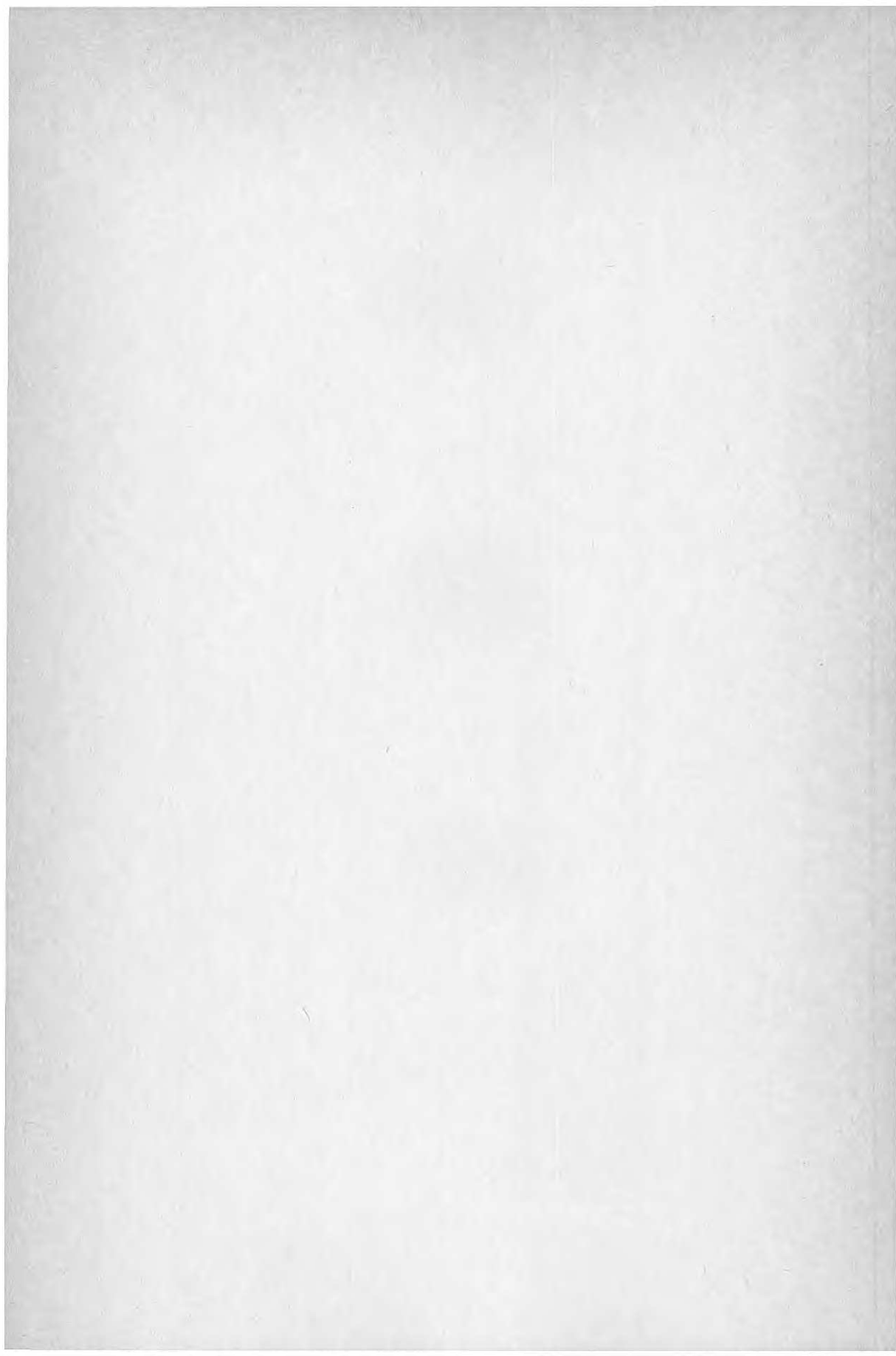
20. Dannatt, C W & Ellingham, H J T, 1948, Discussions Faraday Soc., 4, p.126
21. Richardson, F D & Jeffers, J H E, 1948, J. Iron Steel Inst., 160, p.261, London.
22. Lannung, A, 1936, Z. Anorg. Chemie, 1, p.228
23. Bakhuis-Roozeboom, H W, 1889, Z. Phys. Chemie, 4, p.31
24. Bakhuis-Roozeboom, H W, 1889, Rec. Trav. Chim., 8, p.1
25. Müller-Erbach, W, 1896, Z. Phys. Chemie, 21, p.545
26. Lescoeur, H, 1890, Ann. Chim. Phys., 19, p.533
27. Selected Values of Thermodynamic Constants, 1952, (NBS) Circular 500
28. Landolt-Bernstein, 1962, Zahlenwerte und Funktionen, (Springer), 6. Aufl., Band II.2.6, Berlin.
29. Handbook of Physics and Chemistry, 1977-78, (CRC Press), 58th ed., Florida
30. Gmelin, 1957, Handbuch der Anorg. Chemie, (Verlag Chemie), 8. Aufl., Weinheim.
31. Brunberg, E Å, Ref.7, p.247
32. Menzel, H & v. Sahr, E, 1937, Z. Electrochem., 43, p.104
33. Schroeder, W C, Berk, A A & Gabriel, A, 1937, J. Am. Chem. Soc., 59, p.1783
34. Chemical Kinetics, 1980, ed. Bamford, C H & Tipper, C F H (Elsevier), 22, Ch.3,4
35. Treatise on Solid State Chem., 1975, (Plenum), Vol.4, Ch.4, New York
36. Treatise on Solid State Chem., 1975, (Plenum), Vol.5, Ch.2, New York
37. Darken, L S & Gurry, R W, 1953, Physical Chemistry of Metals, (Mc Graw Hill), New York.
38. Nesselman, K, 1933, Wiss. Veröffentl. Siemens Konzern, 12, p.89
39. Plank, R, 1959, Handbuch der Kältetechnik, (Springer), Band VII, Berlin.
40. Alefeld, G, Ref.7, p.47
41. Stymne, H, Ref.7, p.65
42. Stymne, H, 1980, Paper presented at German Swedish Workshop on Thermochem. Energy Storage and Absorption Heat Pump Techn., Stockholm.

43. Breck, D W, 1974, Zeolite Molecular Sieves (Wiley)

44. Morris, B, 1968, J.Interface Sci., 28, p.149







**Denna rapport hänför sig till forskningsanslag
790214-3 och 750016-8 från Statens råd för
byggnadsforskning till Inst. för Fysikalisk
Kemi, KTH, Stockholm.**

R4: 1982

ISBN 91-540-3646-1

Statens råd för byggnadsforskning, Stockholm

Art.nr: 6700504

**Abonnemangsgrupp:
W. Installationer**

**Distribution:
Svensk Byggtjänst, Box 7853
103 99 Stockholm**

Cirka pris: 30 kr exkl moms