



Slutrapport

Energilagring i aluminiums faseovergang

Titel:

Energilagring i aluminiums faseovergang

Udarbejdet for:

EUDP under projektet PSO 2014-1-12204 Energilagring i aluminiums faseovergang

Udarbejdet af:

Teknologisk Institut
Køle- og Varmepumpeteknik
Teknologiparken
Kongsvang Allé 29
8000 Aarhus C

April 2019

Forfattere:

Benjamin Zühlsdorf, Teknologisk Institut
Lasse Søe, Teknologisk Institut
Lars Reinholdt, Teknologisk Institut.
Henrik Kjeldsen, Teknologisk Institut
Brian Elmegaard, DTU Mekanik
Bjarti Thomsen, Umhvørvisstovan
Peter Badstue Jensen, Aalborg CSP A/S

Indholdsfortegnelse

1. Projektdetaljer	5
2. Kort beskrivelse af projektets mål og resultater.....	7
English	7
Dansk	7
3. Projektresumé	8
3.1. Resultater.....	9
3.2. Forventet udnyttelse af projektresultater	10
4. Projektets mål.....	11
4.1. PCM-materialer i kombination med dampkraftværker	12
4.1.1. Udvælgelse af PCM-materiale	12
4.1.2. Al-Si12 som lagermedie	14
4.1.2.1. Analyse af egenskaber i cykliske smelte-størknings-tests	15
4.1.2.2. Analyse af egenskaber tæt ved smeltepunktet	18
4.2. Analyse af anvendelsespotentiale	21
4.2.1. Integration af højtemperaturvarmelager med eksisterende kraftværk	22
4.2.2. Overordnede vurderinger af lagerstørrelse og omkostninger for lagermediet	25
4.2.2.1. Størrelsen på nødvendigt lager	25
4.2.2.2. Vurdering af investeringsomkostninger i lagermedie.....	26
4.2.3. Potentialet for ellagring.....	27
4.2.3.1. Danmark.....	27
4.2.3.2. Færøerne	28
4.3. Definition af anbefalinger for konstruktiv realisering.....	29
4.3.1. Integration i dampkraftværker.....	29
4.3.2. Medier for varmeoverførsel.....	32
4.3.2.1. Opladning	32
4.3.2.2. Afladning	33
4.3.3. Varmeoverførelse til og fra lageret med sekundærmedie	34
4.3.4. Konstruktion af beholder og varmeveksler.....	37
5. Projektets resultater og formidling af resultater.....	41
5.1. Resultater.....	41
5.2. Formidling af resultater	41
6. Anvendelse af projektets resultater.....	42
7. Konklusion og perspektivering.....	43

8. Bilag	44
8.1. Test af AlSi12 i cykliske smelte- og størkningsprocesser	44
8.1.1. Set-up til test af legeringer	46
8.1.2. Kalibrering af termoelement	46
8.1.3. Målesekvenser	48
8.1.4. Termofysisk beskrivelse	50
8.1.5. Resultater af tests	51
8.1.5.1. Størkningstid	53
8.1.5.2. Smeltet brøkdelen af materiale	55
8.1.5.3. Analyse af underafkøling mv.	57
8.1.6. Energitæthed	59
8.1.7. Konklusion på testmålinger	60
Litteraturliste	61

1. Projektdetaljer

Projekttitel	Energilagring i aluminiums faseovergang
Projekt-ID	12204
Støtteprogram	PSO 2014-1
Projektleder (firma/institution)	<p>Teknologisk Institut Kongsvang Allé 29 8000 Aarhus C CVR 56976116 Kontakt: Lasse Søe, las@teknologisk.dk</p>
Projektpartnere	<p>Aalborg CSP A/S Hjulmagervej 55 9000 Aalborg CVR 21142042 Kontakt: Peter Badstue Jensen, pbj@aalborgcsp.com</p> <p>Verdo Produktion A/S Agerskallet 7 8920 Randers NV CVR 25481984 Kontakt: Henrik Bøgh Nielsen, heni@verdo.dk</p> <p>DTU Mekanik, Institut for Mekanisk Teknologi Nils Koppels Allé 110 2800 Kgs. Lyngby CVR 30060946 Kontakt: Brian Elmegaard, be@mek.dtu.dk</p> <p>STØTEK A/S Aage Grams Vej 1 6500 Vojens CVR 10783445 Kontakt: Per Høegh, p.hoegh@stotek.dk</p>

	Umvørvisstovan Traðagøta 38 – Postboks 2048 FO-165 Argir Færøerne CVR 405388 Kontaktperson: Bjarti Thomsen, bjartiT@us.fo
Dato for indlevering af ansøgning	12. september 2013

2. Kort beskrivelse af projektets mål og resultater

English

The increasing share of electricity produced by means of renewables, e.g. wind turbines and solar panels, having a fluctuating output is expected to cause big balancing problems in the existing power grid. This might be solved by implementing large-scale electricity storage. This study looks into integrating thermal high temperature energy storages into existing steam power plants. As heat storage material (AlSi12), 88 % aluminum and 12 % silicon has been analyzed. The aluminum will work as phase change material (PCM), and it is available at a comparably low cost, and due to high energy density it is found space efficient. The highest application potential was found to be the heat demand for evaporation and superheating of the steam used to run the steam power plants. The study indicates that the water preheating should be realized by the available molten salt technology. Small-scale experiments confirmed AlSi12's general suitability as PCM. It was concluded that storages with AlSi12 as PCM can be realized, while constructive challenges might arise if short discharging times are required.

Dansk

Den stigende andel af elektricitet, der produceres ved hjælp af vedvarende energikilder som f.eks. vindmøller og solpaneler, kan resultere i balanceringsproblemer omkring elproduktion og -forbrug i det eksisterende elnet. Storskalaenergilagring kan være løsningen. I nærværende projekt er integration af termiske højtemperaturenergilagere i eksisterende dampkraftværker analyseret. En legering af 88 % aluminium og 12 % silicium (AlSi12) er blevet undersøgt og fundet velegnet som faseskiftende materiale (PCM). AlSi12 er kommercielt tilgængeligt og er prismæssigt sammenligneligt med mere traditionelle materialer, som anvendes til termisk energilagring. Aluminiums høje energitæthed betyder, at lagrets fysiske størrelse kan reduceres betragteligt i forhold til normale energilagere. Det største anvendelsespotentiale har vist sig at være til fordampnings- og overhedningsprocessen af den damp, der driver turbinerne på dampkraftværkerne. Analysen indikerer desuden, at foropvarmning af det vand, der indgår i dampprocessen, med fordel kan ske vha. af den allerede tilgængelige flydende salt-teknologi. Forsøg i mindre skala har bekræftet AlSi12's generelle egnethed som lagermedium. Et lager med AlSi12 kan konstrueres, men der kan opstå konstruktionsmæssige udfordringer, hvis der kræves en hurtig afladning.

3. Projektresumé

En bedre udnyttelse af den varierende elproduktion fra vedvarende energikilder som f.eks. vindmøller og solceller bliver stadig mere vigtig, i takt med at energimængden fra disse kilder udgør en stadig stigende del af den danske energiforsyning. Det leder til et stigende behov for en aktiv matching af energiproduktion og -forbrug. Ellagring i mindre kapaciteter og kortere tid kan varetages af f.eks. batterier, mens der fortsat mangler teknologier til lagring af store mængder energi. Dette forventes at skabe en stor efterspørgsel efter høj-kapacitetsenergilagring til stabilisering af elforsyningen i Danmark. Dette behov ses allerede i andre lande med mindre stabile elnet.

Effektiviteten af konverteringen el > lager > el ("power to power") kan udtrykkes som *round trip efficiency*, som ønskes så høj som muligt. Teknologien, der er blevet undersøgt i dette projekt, er baseret på lagring af elektricitet som varme ved en høj temperatur. Den valgte lagertemperatur på ca. 600 °C matcher de temperaturniveauer, der i dag anvendes i de termiske dampbaserede kraftvarmeværker i Danmark. Lagertemperaturen giver således mulighed for at opnå samme høje virkningsgrad ved konverteringen tilbage fra varme til el. Højtemperaturlagerteknologien kan bidrage til at bibeholde de dampbaserede kraftvarmeværker og deres store fleksibilitet i et fremtidigt dansk energisystem, hvor elproduktionen primært vil være baseret på vedvarende energikilder.

Projektarbejdet tager udgangspunkt i anvendelsen af et faseskiftende materiale (Phase Changing Material (PCM)). Hidtil har FoU-aktiviteter inden for højtemperaturlagre primært været koncentreret om forskellige typer af smeltet salt, der baserer sig på temperaturændring frem for på faseskift. Sidstnævnte anvendes allerede i dag i højtemperatursolkraftværker (Concentrated Solar Power, (CSP)).

I nærværende projekt er egnetheden af et metal som faseskiftende materiale blevet undersøgt. Lagring i metaller har flere fordele sammenlignet med salte:

- En væsentligt bedre varmeledningsevne (x 100)
- Høj energidensitet
- Høj temperatur ved faseskift
- Ideel til elproduktion (aluminium smelter ved 660 °C)
- Stabilitet: Kongruent smeltning, ingen underafkøling og lav termisk ekspansion.

Skræddersyede PCM-materialer med særlige termiske egenskaber kan fremstilles ved nøje at udvælge det rette metal eller den rette legeringssammensætning. Det temperaturmæssige arbejdsområde ved afladning af lageret er meget højt, hvilket sikrer en mere effektiv konvertering af den oplagrede varme til elektricitet (dvs. en bedre *round trip*-effektivitet) sammenlignet med de fleste eksisterende varmelagringsteknologier.

3.1. Resultater

Lagermedie

I projektet er mulige lagermedier blevet analyseret, og en legering af 88 % aluminium og 12 % silicium er blevet valgt som faseskiftende materiale. Faseovergangen fra fast til flydende materiale sker ved ca. 577 °C, hvilket ligger inden for det temperaturområde, der ofte anvendes i konventionelle kraftværkers dampturbiner. Varmen kan således udnyttes til produktion af el (via dampturbine) og fjernvarme.

I projektet er der designet og opbygget et testanlæg med det formål at tilvejebringe de termiske og mekaniske data, som er påkrævet for at kunne opbygge et energilager, der er baseret på faseskiftende aluminium.

- En mindre ovn blev brugt for at vurdere stabiliteten af legeringen i cykliske faseskift.
- En større ovn blev designet og brugt for at undersøge hårdheden omkring smeltepunktet.

Der blev ikke observeret nogle forandringer i de termofysiske egenskaber af materialet som følge af de cykliske smelte-størknings-forsøg. Desuden kunne det fastslås, at faseovergangen var meget skarp – dvs. der var intet temperaturglid – og at legeringen viste nogle plastiske egenskaber lige under smeltepunktet. Begge forsøg bekræftede dermed legeringens egnethed som faseskiftende materiale for højtemperaturrenergilagring.

Anvendelsespotentiale

Som nævnt ovenfor er ideen at bruge højtemperaturvarmelageret i kombination med konventionelle dampkraftværker. Dette vil formentligt resultere i lavere investeringsomkostninger på grund af muligheden for at bruge eksisterende anlæg og infrastruktur, ligesom det vil være muligt at bibeholde centrale værker og deres stabiliserende effekt for elnettet.

Flydende salt-teknologien, som er kendt fra *concentrated solar power*-anlæg (CSP), er en teknologi med samme formål og er allerede kommercielt tilgængelig. Som udgangspunkt blev denne teknologi derfor brugt til at evaluere ideen om brugen af metallegeringen som faseskiftende lagermedium. Analysen viste, at investeringsomkostningerne til selve lagermediet AlSi12 er sammenligneligt med det medie, der anvendes i forbindelse med saltteknologien. Ved brug af aluminiumslegeringen AlSi12 reduceres lagerets størrelse markant og helt ned til 25 % i forhold til, hvis der anvendes flydende salt. Den største forskel er dog, at aluminiumslegeringen leverer varme ved konstant høj temperatur, mens flydende salt afkøles i afladningsprocessen.

Den høje temperatur er en fordel, hvis der kræves varme ved en konstant høj temperatur, men den høje temperatur medfører også en række konstruktionsmæssige udfordringer. I kraftværksprocesser kræves der lavere temperaturer i opvarmningsprocessen (sensibel opvarmning af vand), mens fordampningen og overhedningen (muligvis flertrinsoverhedningen) kræver varme ved høj temperatur. Det største potentiale blev derfor fundet ved at anvende en kombination af flydende salt og AlSi12, hvor opvarmningsprocessen sker vha. flydende salt, mens fordampnings- og overhedningsprocessen sker med energi fra AlSi12-højtemperaturlageret. I denne kombination er det desuden muligt at realisere fordampningen direkte i lageret uden et sekundærmedium.

Anbefalinger til konstruktion af varmelager

Et endeligt design af varmelageret kan først fastlægges, når anvendelsen og randbetingelser er kendte. På baggrund af erfaringer fra litteraturen og af de gennemførte forsøg kunne der dog udledes nogle aspekter, som er relevante for konstruktionen af et varmelager. Et vigtigt designparameter er arealet af den varmeoverførende overflade set i forhold til volumenet af lagermedium, da dette parameter definerer, hvor hurtigt lageret kan aflades. Et større varmevekslerareal muliggør hurtigere afladningsprocesser, men er dog forbundet med konstruktionsmæssige udfordringer og højere investeringsomkostninger. Derudover er forskellige opbygninger af indkapslingen blevet diskuteret. Der kan f.eks. bruges en stålbeholder, hvis den er coated på indersiden og isoleret fra ydersiden. Beholderen skal desuden designes, så lagermediet kan udvide sig, hvilket kan løses ved at have en "fri" overflade på lagermediet (en ikke-fyldt beholder). Hulrummet imellem lagermediets "fri" overflade og beholdervæggen skal – for at undgå korrosion/oxidation af lagermediet – fyldes med en blindgas.

3.2. Forventet udnyttelse af projektresultater

Projektet har haft til formål at undersøge anvendelsespotentialerne af et faseskiftende metal til højtemperaturvarmelagring samt at vurdere muligheden for at realisere storskala-lagre baseret på denne teknologi.

Ovennævnte resultater viser, at der er et anvendelsespotentiale, hvis legeringen bliver brugt i kombination med flydende salt. I denne kombination bruges aluminiumslegeringen for at mindske ulemperne ved flydende salt ved at dække varme-/energibehovet ved høje temperaturer, mens flydende salt bruges for at dække varmebehovet ved lavere temperaturer, da der ellers ville være konstruktionsmæssige udfordringer forbundet med metallageret. I denne anvendelse bruges metallageret således som et supplement til flydende salt-teknologien i stedet for at erstatte teknologien fuldstændigt. Dermed er de konstruktionsmæssige udfordringer moderate, og det forventes, at det er muligt at konstruere et sådant lager til det beskrevne formål. En endegyldig konklusion kræver dog et demonstrationsanlæg i større skala, som vil kunne bruges til at belyse belastninger af lageret og dynamikken i storskala-lagre nærmere.

Det kan konkluderes, at et varmelager med AlSi12 som faseskiftende materiale – i kombination med et flydende salt-lager – kan sikre, at de centrale kraftvarmeværker kan bibeholdes og anvendes til at udglatte elproduktionen fra de vedvarende energikilder og derved bidrage til et stabilt elnet.

4. Projektets mål

Behovet for lagring af energi bliver markant mere udtalt i forbindelse med den øgede anvendelse af sol- og vindenergi. En mulig løsning, som i princippet har stort potentiale, er at benytte faseskiftende højtemperaturlagre, der er karakteriseret ved at udnytte den latente varme i forbindelse med faseskift (væske ↔ fast) til at lagre energi.

Lagring i faseskiftende materialer (PCM) har flere fordele sammenlignet med mere traditionel lagring i ikke-faseskiftende materialer. Dette gælder særligt for metalliske faseskiftende materialer. For det første er energitætheden stor: I et lager baseret på aluminium vil den være 1 MJ/L – 1,5 MJ/L, hvilket er sammenligneligt med energitætheden i de meget dyrere litiumbatterier. For det andet er energikvaliteten relativt god pga. metallens høje smeltepunkt (ca. 600 °C for aluminiumslegeringer). For det tredje er prisen (kr./MJ) kun en brøkdel af, hvad den er for batteribaserede lagre, der derfor ikke kan forventes at finde anvendelse til lagring af store mængder el i længere tid.

Projektets idé har været at undersøge lagring af elenergi ved at smelte aluminium for efterfølgende at trække energien ud igen under størkning som varme ved høj temperatur (500 °C – 600 °C). Aluminium er valgt, da det passer til de temperaturer, der anvendes i moderne termiske dampbaserede kraftværker, og dermed kan formodes at kunne nå den samme høje virkningsgrad ved konverteringen tilbage fra varme til el. Dette giver endvidere mulighed for at anvende allerede eksisterende kraftværker, hvilket gør etableringsomkostningerne lavere.

Projektets struktur og overordnede indhold er:

- Analyse af mulige materialer som PCM i kombination med dampkraftværker
- Analyse af anvendelsespotentiale
- Designforslag til fuldskalarealisering
- Sammenligning med alternativer.

4.1. PCM-materialer i kombination med dampkraftværker

4.1.1. Udvalgelse af PCM-materiale

Det er mange faktorer, der spiller ind i valget af det mest egnede faseskiftende materiale til et højtemperaturrenergilager:

Faseovergangen skal ske ved en passende temperatur. Er temperaturen for lav, kan den termiske energi ikke udnyttes så effektivt – specielt i forbindelse med elproduktion. Er temperaturen for høj, kan det give materialemæssige udfordringer i forbindelse med konstruktion af lageret. Desuden skal man være opmærksom på, at opladning/fyldning af lageret kræver en overtemperatur – f.eks. 600 °C varm damp til at oplade et lager med faseovergang ved 576 °C. Endelig er det en fordel, hvis der er kommercielt tilgængeligt udstyr ("standardudstyr") til rådighed til at omdanne den lagrede termiske energi til elektrisk energi. Der er mange valgmuligheder blandt uorganiske salte og metaller, hvorimod organiske forbindelser normalt er mere begrænsede i forhold til den maksimalt mulige temperatur.

Energidensiteten bør være høj. Dette kan opnås, hvis smeltevarmen er stor. Generelt er der en sammenhæng mellem smeltepunktet og smeltevarmen, og derfor vil et faseskiftende højtemperaturrenergilager nærmest per automatik have en stor energidensitet. For et lager, der er baseret på en aluminiumslegering, vil energidensiteten være af samme størrelsesorden som for et litiumbatteri.

Varmeledningsevnen skal være god. Varmeledningsevnen begrænser, hvor hurtigt og let varmen kan trækkes ud af lageret. Hvis den er lille, er det svært/dyrt at trække en stor effekt ud af lageret, ligesom fyldning tager længere tid. Metaller har generelt stor varmeledningsevne.

Kemisk stabilitet er vigtig, for at lageret ikke skal ændre egenskaber under driftsperioden. Modsat mange salte er metallegeringerne generelt stabile – selv ved høj temperatur. Der er dog to opmærksomhedspunkter: 1) Flydende metal reagerer med fast metal, og derfor skal en PCM-beholder være coated med en beskyttende overflade. 2) Flydende metal reagerer med luftens ilt, hvilket betyder, at der skal anvendes en kemisk inert beskyttelsesgas (argon eller nitrogen).

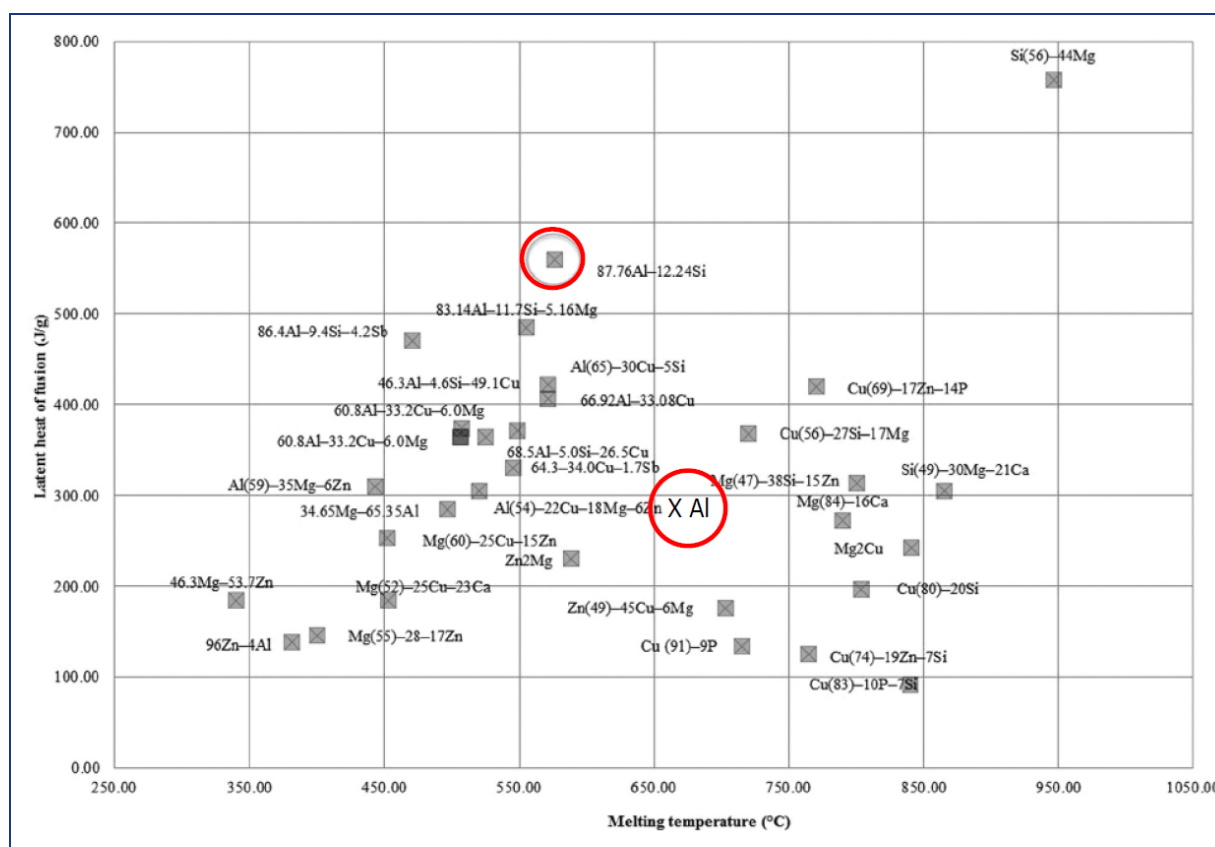
Den termiske udvidelse omkring smeltepunktet bør være lille. Også dette aspekt favoriserer metaller frem for salte.

Prisen skal holdes så lav som muligt. Her er det vigtigt at være opmærksom på de totale omkostninger i forhold til et lagers praktiske nytte – f.eks. via en cost-benefit-analyse.

Kenssarin [1] har analyseret et stort antal mulige materialer for at undersøge deres egnethed til faseskiftende højtemperaturrenergilagre. En vigtig konklusion er, at salte har en række u hensigtsmæssige egenskaber. Bl.a. har de en lav varmeledningsevne, de er kemisk korrosive, har en stor volumenændring ved smeltning, en tendens til betydelig underafkøling og – i visse tilfælde – en høj pris. Metaller har generelt set ikke disse egenskaber og er derfor ofte konkurrencedygtige trods en lidt mindre energitæthed.

I en undersøgelse af forskellige faseskiftende materialer til lagring af termisk energi ved høj temperatur ($> 420\text{ °C}$) fra solfangeranlæg har Khare et al. [2] fokuseret på rene metaller (commercial grade) og eutektiske metallegeringer. Fordelen ved at anvende en eutektisk blanding er, at dens smeltepunkt er veldefineret og derfor har mindre tendens til fraktionering / stratificering. I studiet undersøges faktorer såsom energidensitet, lagerkapacitet samt livscyklusenergi- og CO_2 -omkostninger. Det fastslås, at de eutektiske legeringer 88Al-12Si (88 % aluminium og 12 % silicium, smeltepunkt = 576 °C) og 60Al-34Mg-6Zn (smeltepunkt = 443 °C) samt metallerne Al (661 °C) og Mg (648 °C) er velegnede som lagermedier til et faseskiftende energilager. Især udmærker 88Al-12Si sig ved et velegnet smeltepunkt, de laveste omkostninger, den mindste termiske ekspansion og en meget høj energidensitet. Rent aluminium (commercial grade) er nummer to i forhold til omkostninger m.m. og vil være det oplagte valg, såfremt det designmæssigt viser sig at være en fordel med et højere smeltepunkt.

Kotzé et al. [3] har samlet data for et stort antal metallegeringer med smeltepunkt mellem ca. 350 og 950 °C , der kan ses i Figur 4.1. Som ovenfor fremhæves den eutektiske legering 88Al-12Si. I sammenhæng skal det nævnes, at Li et al. [4] undersøgte den hypereutektiske legering 83Al-17Si. Der blev foretaget 1200 smeltninger og størkninger ved at variere temperaturen mellem 480 °C og $\sim 640\text{ °C}$ over en periode på 100 min . En mindre reduktion af smeltevarmen blev observeret ($-4,1\text{ °C}$; der er ikke angivet nogen måleusikkerhed) sammen med mikrostrukturelle ændringer, men derimod ses der ikke nogen ændring i begyndelsestemperaturen for smeltning (liquidus point, 577 °C).



Figur 4.1: Smeltevarme og -temperaturer for forskellige metallegeringer. Kotzé et al. [3].

Som konklusion anbefales den eutektiske legering 88Al-12Si af følgende grunde:

1. Smeltepunktet 576 °C giver mulighed for produktion af damp til effektive turbiner. Derfor er det muligt at opnå en relativt god virkningsgrad i omdannelsen af lagret termisk energi til elektricitet.
2. Den specifikke smeltevarme er høj sammenlignet med lignende legeringer. Altså bliver lagerkapaciteten stor – målt i forhold til vægt. Alternativt kan man sige, at lageret bliver billigere, hvis lagerkapaciteten holdes fast.
3. Blandingen er eutektisk, hvilket betyder, at smeltepunktet er veldefineret, og at der formentligt ikke vil opstå problemer med fraktionering/stratificering.
4. Den termiske ekspansion i forbindelse med smeltning er relativt lille.
5. Varmeledningsevnen er god.

Legeringen er meget anvendt til støbning og er derfor forholdsvis billig og tilgængelig i store mængder.

4.1.2. Al-Si12 som lagermedie

I en international sammenhæng er der foretaget en række studier og testforsøg, der sigter mod opbygning af aluminiumsbaserede faseskiftende energilagere. Nogle af de vigtigste nævnes i det følgende. I et bemærkelsesværdigt studium har Kotzé et al. [5] lavet en principskitse for en aluminiumsbaseret lagringsenhed samt foretaget simulering af enheden og testforsøg. Studiet giver langt fra en færdig opskrift på opbygningen af et sådant lager, men får på tydelig vis fremhævet en række af de vigtigste problemstillinger. Mohamed et al. [6] gennemgår status (2017) for højtemperaturrenergilagere og diskuterer både salte og metaller. De fremhæver følgende fordele ved metallagre: Høj termisk ledningsevne, stor energidensitet, lavt damptryk og en god termisk stabilitet. Der er foretaget stabilitetstest af faseskiftende AlSi12 (aluminium iblandet 12 % silicium) i små kapsler [7] og af Al-34%Mg-6%Zn [8], men kun resultaterne af AlSi12 bliver præsenteret nedenfor.

Tabel 4.1: Termofysiske egenskaber for AlSi12 tæt ved smeltepunktet. Se [1], [9].

Egenskab	Værdi	Enhed
Specifik varmekapacitet, fast: $C(s)$	1,038	J/(g·K)
Specifik varmekapacitet, flydende: $C(l)$	1,741	J/(g·K)
Smeltetemperatur:	576	°C
Specifik smeltevarme, L_f :	560	J/g
Densitet:	2,70	g/cm ³
Varmeledningsevne:	160	W/(m·K)

For at supplere litteraturstudiet er der udført testmålinger for at kortlægge praktiske aspekter af de termofysiske egenskaber. Som det fremgår af ovenstående diskussion, er den eutektiske legering 88Al-12Si en oplagt kandidat som lagermedium i et termisk højtemperaturrenergilager. Den er derfor blevet udvalgt til testmålingerne.

4.1.2.1. Analyse af egenskaber i cykliske smelte-størknings-tests

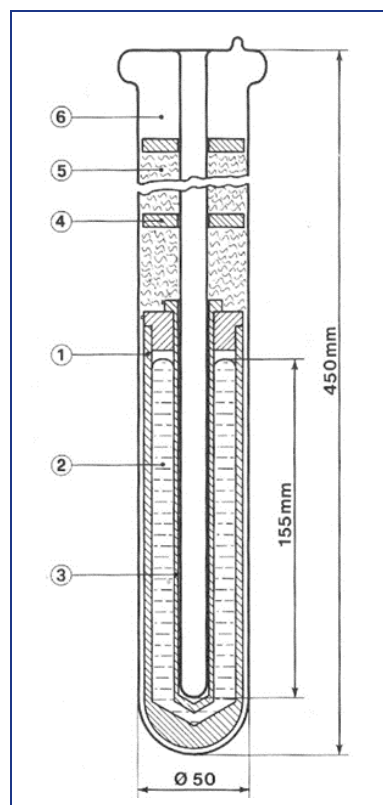
Princippet bag testforsøgene er at udsætte den studerede prøve af AlSi12 (= 88Al-12Si) for gentagne opvarmninger og afkølinger, således at prøven skiftevis størkner og smelter. Under processen måles temperaturen i prøven samt den tilførte varmeeffekt. Herved er det muligt at se, om der sker ændringer i legeringen. Dette kapitel indeholder en kort sammenfatning af de cykliske smelte- og størkningstests, mens en detaljeret forsøgsbeskrivelse medfølger som bilag i Kapitel 8.

Testopstilling

Et foto af en principskitse af testopstillingen er vist i Figur 4.2 og Figur 4.3. I forsøget er der således anvendt 293 g AlSi12, som er indsluttet i en digel af højdensitetsgrafit. Digen er placeret i et kvartsrør, der er lukket med en lufttæt flange i toppen. For at undgå oxidering af det faseskiftende materiale er kvartsrøret inden opvarmning evakueret for luft og fyldt med en inert beskyttelsesgas (argon). Et kvartsrør i midten af opstillingen anvendes til at måle det faseskiftende materiales centertemperatur.



Figur 4.2: Foto af testovnen med smeltecellen. I midten ses et kvartsrør med termoføler og tilslutning til argon-beskyttelsesgas. Selve smeltecellen med det faseskiftende materiale (AlSi12) er ikke synlig.

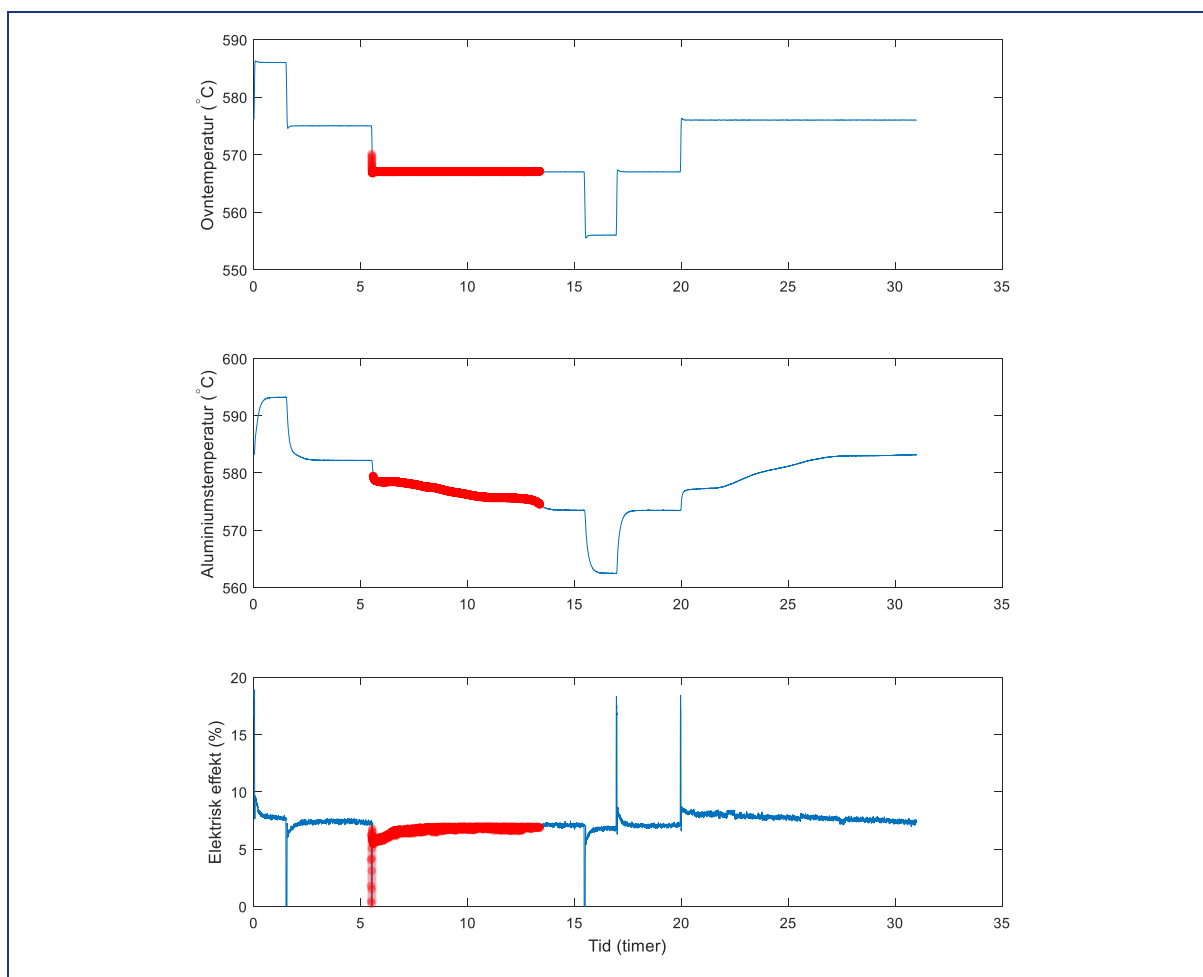


Figur 4.3: Principskitse for opbygningen af smeltecelle. Se tekst. Tallene angiver følgende: 1) Grafitdigel, 2) metal, 3) kvartsbrønd til termoføler, 4) varmeskjold af grafit, 5) isolerende kvartsuld, 6) argon-beskyttelsesgas. De angivne mål er omtrentlige.

Målingerne er udført ved at styre testovnsens temperatur omkring smeltepunktet af den faseskiftende AlSi12-legering (ca. 576 °C). Under målingerne er der foruden ovnsens temperatur ("set point" samt "control value") registreret ovnsens elektriske varmeeffekt (målt i procent af maks.) og temperaturen i det faseskiftende AlSi12. De nævnte parametre er logget med et tidsinterval på ca. 5 sekunder.

En typisk temperatursækvens er vist i Figur 4.4 og består af følgende faser:

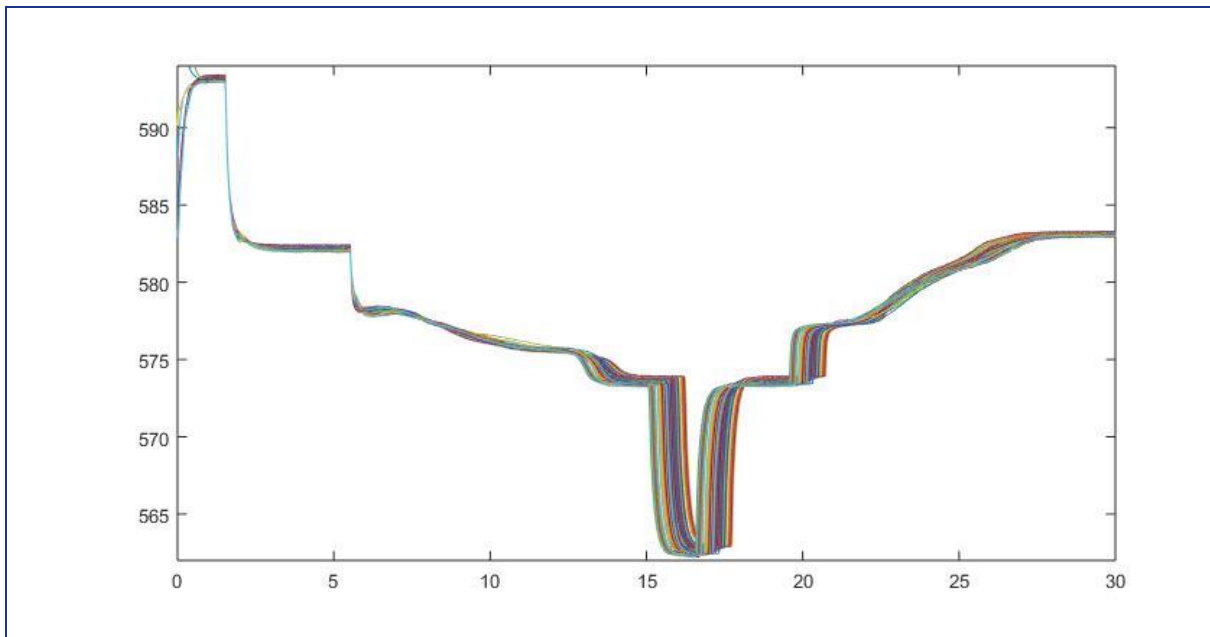
1. Ekstraopvarmning, $T_{ovn} = 586\text{ °C}$ (+11 °C ift. "Stabilisering i flydende fase" (punkt 2.), 0 - 1,5 timer)
2. Stabilisering i flydende fase, $T_{ovn} = 575\text{ °C}$ (1,5 - 5 timer)
3. Størkning, $T_{ovn} = 567\text{ °C}$ (5 - 15 timer)
4. Ekstraafkøling, $T_{ovn} = 556\text{ °C}$ (-11 °C ift. "Stabilisering i fast fase" (punkt 5.), 15 - 16,5 timer)
5. Stabilisering i fast fase, $T_{ovn} = 567\text{ °C}$ (16,5 - 20 timer)
6. Smeltning, $T_{ovn} = 576\text{ °C}$ (20 - 30 timer).



Figur 4.4: En typisk målecyklus på ca. 30 timer med størkning (5 - 14 timer, markeret med rødt) efterfulgt af smeltning (20 - 30 timer). Øverst: ovntemperaturen (set point); midt: den målte temperatur i det faseskiftende aluminium; nederst: ovnsens elektriske varmeeffekt.

Testresultater

I testforløbet blev ovennævnte cyklus kørt 111 gange, og forskellige karakteristiske egenskaber blev målt for at undersøge, om der er forandringer som følge af de cykliske belastninger. Figur 4.5 viser temperaturforløbet af centertemperaturen for samtlige 111 målinger.



Figur 4.5: Måling af temperaturen i midten af diglen (i °C) som funktion af tiden (i timer). Figuren viser samtlige 111 målinger foretaget efter standardtemperaturrekvensen beskrevet i Kapitel 8.1.

Følgende egenskaber blev analyseret i detalje:

- Temperaturforløb
- Størkningstid
- Underafkøling
- Størkningspunkt
- Hældning af smeltekurve.

En detaljeret analyse af resultaterne er vedlagt i bilag. Overordnet set kan det fastslås, at de analyserede egenskaber ikke viste nogle variationer/tendenser i løbet af de eksperimentelle undersøgelser. Dermed kan der konkluderes, at AISi12 ikke har nogen egenskaber, som betyder, at det ikke kan bruges som lagermedie.

Konklusioner

Der er foretaget måling og analyse af over hundrede størkninger og smeltninger af en digel med faseskiftende AlSi12. Formålet med testarbejdet var at afdække, om det undersøgte materiale var velegnet som lagermedium i et faseskiftende højtemperaturrenergilager.

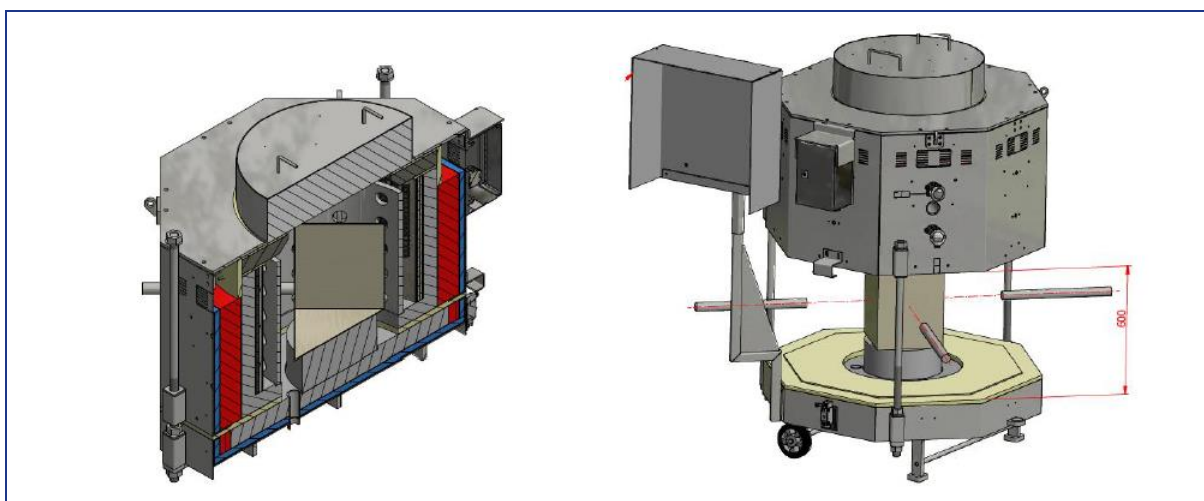
Målingerne er styret efter en fast temperaturrekvens. Under målingerne er temperatur af testovn og digel med faseskiftende AlSi12 samt tilført effekt registreret. Analysen har undersøgt parametre såsom størkningstid, underafkøling, størkningspunkt og hældning af smeltekurve.

Konklusionen er, at alle smelte- og størkningskurverne overordnet set følger samme forløb, og der er kun mindre variationer på detaljeniveau. Det kan derfor sluttes, at der ikke er nogen tegn på, at der har fundet betydelige materialekemiske ændringer sted, og de termofysiske egenskaber er således uændrede. Det betyder, at den studerede AlSi12-legering er velegnet som lagermedium i et faseskiftende højtemperaturrenergilager.

4.1.2.2. Analyse af egenskaber tæt ved smeltepunktet

Med henblik på opskalering af lageret var det relevant at undersøge de mulige mekaniske kræfter, der kan opstå ifm. volumenændring ved faseskiftet. Ved størkning svinder AlSi12 ca. 6 %, hvilket umiddelbart kan formodes at påvirke lagerets vægge og evt. indsatser med uacceptabelt store kræfter, hvilket på sigt kan føre til skader direkte eller pga. udmattelse. På den anden side kan det antages, at fastheden aftager i takt med, at smeltningen og dermed volumenforøgelsen stiger. Svindet fra smeltepunktet til stuetemperatur udgør ca. 1 %, hvilket ikke forventes at ville udgøre en risiko for skader, da lageret kun vil blive kølet en smule under størkningspunktet. Fra støbeteknik [10] kendes endvidere, at AlSi12 udviser visse plastiske egenskaber umiddelbart efter størkningen.

For at eftervise dette og overføre det til anvendelsen som lagermedie blev der designet og bygget en specialovn.



Figur 4.6: 3D-model af specialovnen fra Støtek.

Testopstilling

Ovnen er størrelsesmæssigt konstrueret samt todelt med en separat bundsektion. Figur 4.6 viser en 3D-model af specialovnen, og Figur 4.7 viser opstillingen hos Teknologisk Institut.

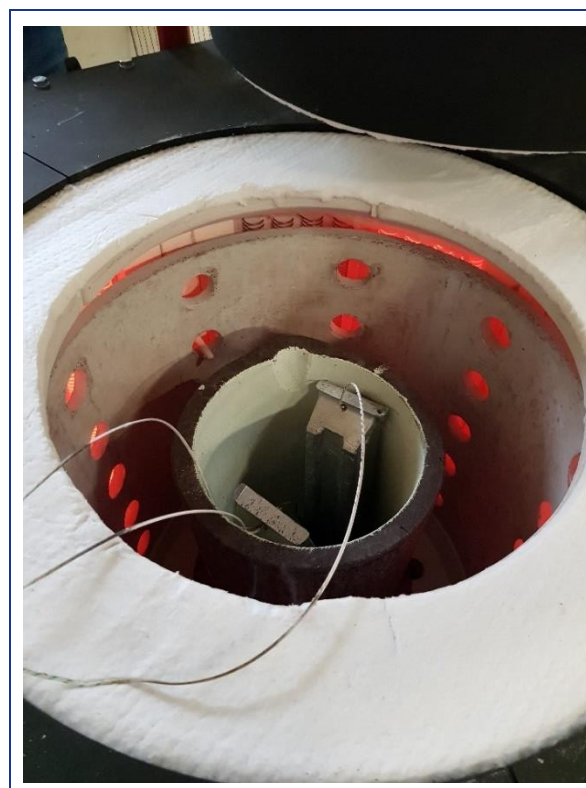
Bunden af ovnen er monteret med tre rørtilslutningsflanger for at kunne styre nedkølingen af ovnen. Der er ekstramonteret rørtilslutninger på fire af siderne til målepunkter til termoføler på aluminiumsemnet. Derudover er der et termokeramisk støbt rør med huller for at kunne styre luftcirkulationen mellem varmeelementerne. Varmeelementerne er specialdesignet og tilpasset ovnen.

Styringen er fremstillet efter ønske fra Teknologisk Institut med forskellige opvarmnings- og afkølingsprogrammer for at kunne lave de mest optimale test.

Ovnen blev opstartet i en procedure af fire dage, hvor temperaturen trinvist blev øget for at udtørre ovnen og undgå termiske spændinger. Derefter blev aluminiumsbarrer smeltet i ovnen, og temperaturmåleren blev installeret. Figur 4.8 viser diglen med aluminiumsbarrer i smelteovnen – direkte efter barrierne blev indsat i ovnen.



Figur 4.7: Specialovnen fra Støtek til smeltforsøg.



Figur 4.8: Åbnet specialovn fra Støtek med digel og aluminiumsbarrer ved start af smeltning.

Smeltdiglen var fremstillet af siliciumcarbide med en coating på indersiden. Coatingen var pigmenteret fedt og blev hærdet i ovnen. To temperaturmålere af type K med kappe blev brugt til ekstra temperaturmåling.

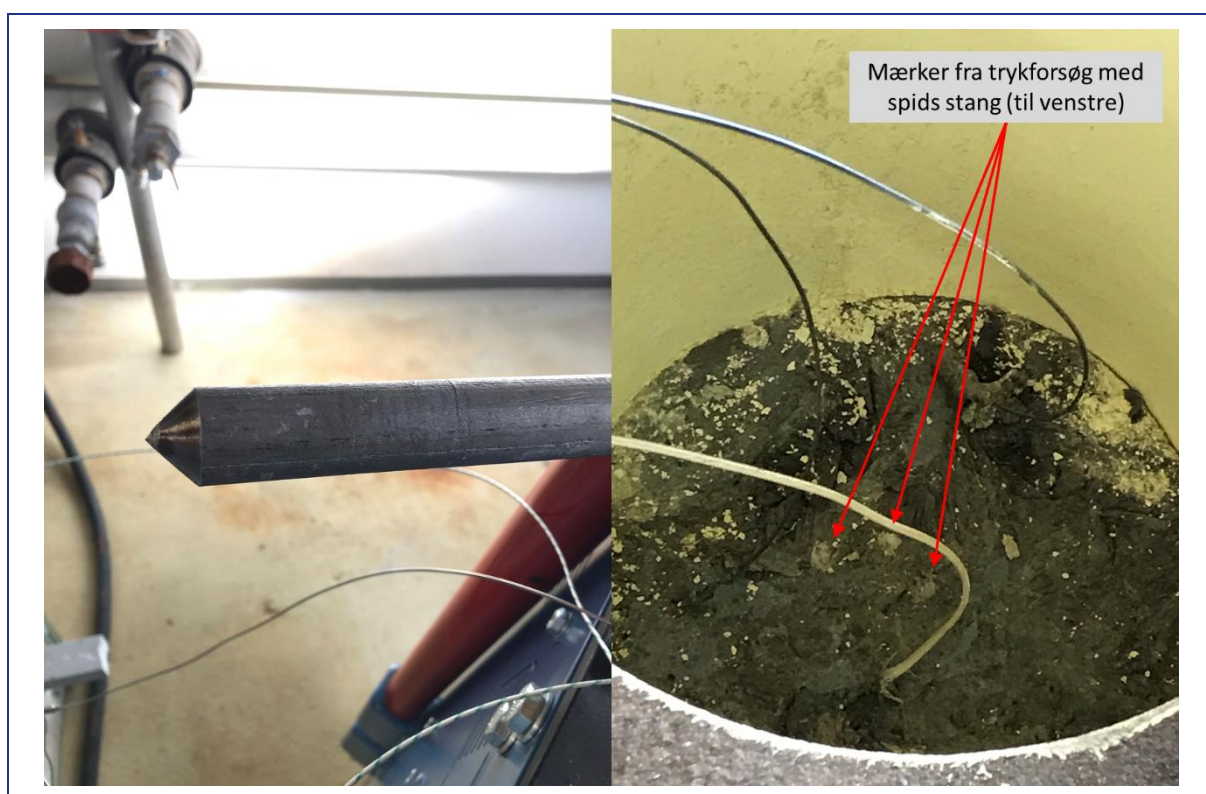
I smelteforsøg blev der anvendt to barrer af hver 3,12 kg AlSi12. Det svarer til en lagerkapacitet i faseovergangen (uden overhedning eller underkøling af metallet) på:

$$6,24 \text{ kg} \cdot 560 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} = 3494 \text{ kJ} = 0,97 \text{ kWh.} \quad (1)$$

For at teste legeringens opførelse og beskaffenhed omkring smeltepunktet blev temperaturen varieret imellem 550 °C og 590 °C. Tæt ved smeltepunktet blev temperaturintervallet valgt mindre. Efter metaltemperaturen havde stabiliseret sig på et punkt, blev ovnen åbnet, og hårdhed blev kvalitativt testet med en spids stang.

Resultater og konklusioner

Legeringen viste en meget skarp overgang fra flydende til fast fase. Den fysiske beskaffenhed af legeringen var forholdsvist hård lige under smeltepunktet og forandrede sig kun i meget begrænset omfang ved videre afkøling. Figur 4.9 viser metaloverfladen efter trykforsøg ved 570 °C. Det ses, at der er nogle små mærker i overfladen fra forsøget med den spidse stang. Det var dog ikke muligt at trænge ind i overfladen eller at deformere metallet i et større omfang.



Figur 4.9: Fotos fra diglen med aluminium (til højre) og spids stang, som blev brugt til at teste konsistensen af aluminium ved 570 °C.

Direkte over smeltepunktet var metallet fuldstændigt flydende. Det dynamiske forløb af selve faseovergangen viste sig ikke muligt at undersøge i tilstrækkelig detaljeringsgrad med testopstillingen til at underbygge tesen om blødheden/plasticiteten ved volumenforøgelsen under smeltningen.

4.2. Analyse af anvendelsespotentiale

Energi kan lagres i forskellige former og til forskellige formål. Energi kan for eksempel lagres som elektrisk energi, mekanisk energi, kemisk energi eller termisk energi. Alt efter anvendelsen har hver teknologi fordele og ulemper. Anvendelsen definerer for eksempel, med hvilken type energi – f.eks. el eller varme – lageret oplades, og hvilken type energi der skal produceres ved afladningen – f.eks. el, varme eller et kemisk produkt. Derudover definerer anvendelsen, hvor mange cykler (op- og afladninger) der skal køres, og hvor længe energien skal lagres.

I nærværende projekt analyseres en anvendelse, hvor der skal lagres el fra fluktuerende vedvarende elkilder – f.eks. vind eller sol – når der er et overskud af el i nettet, og indtil der optræder et behov for el – f.eks. i faser med lidt vind og sol.

Til dette formål findes der forskellige teknologier, som har forskellige egenskaber. Batterier har for eksempel en høj virkningsgrad og kan reagere hurtigt, men de er forholdsvis dyre. *Pumped hydro storage* har også en høj virkningsgrad, men er tilknyttet områder med særlige geografiske egenskaber. Termiske ellagre er kendetegnet ved, at de kan realiseres i stor skala og er uafhængige af geografiske områder. Derudover er investeringsomkostningerne til termiske lagre forholdsvis lave i sammenligning med andre teknologier. Mens transformeringen fra el til termisk energi kan realiseres uden tab, er systemeffektiviteten dog begrænset af virkningsgraden fra varme til el.

Teknologien, som er blevet undersøgt i dette projekt, anvendte et højtemperatur-PCM-materiale (aluminium eller legeringen AlSi12), da den høje temperatur øger virkningsgraden af transformationen fra varme til el. Derudover giver denne teknologi mulighed for at integrere lageret direkte i eksisterende dampkraftværker, hvilket giver høje effektiviteter og mindre investeringer.

Den teknologi, som er kommercielt tilgængelig, og som mest ligner den undersøgte teknologi, er et flydende salt-lager. Flydende salt-teknologien er kendt fra *concentrated solar power*-anlæg (CSP), hvor flydende salt opvarmes fra solen og lagres i store tanke med henblik på at drive et almindeligt dampkraftværk, når der opstår et behov for el [11].

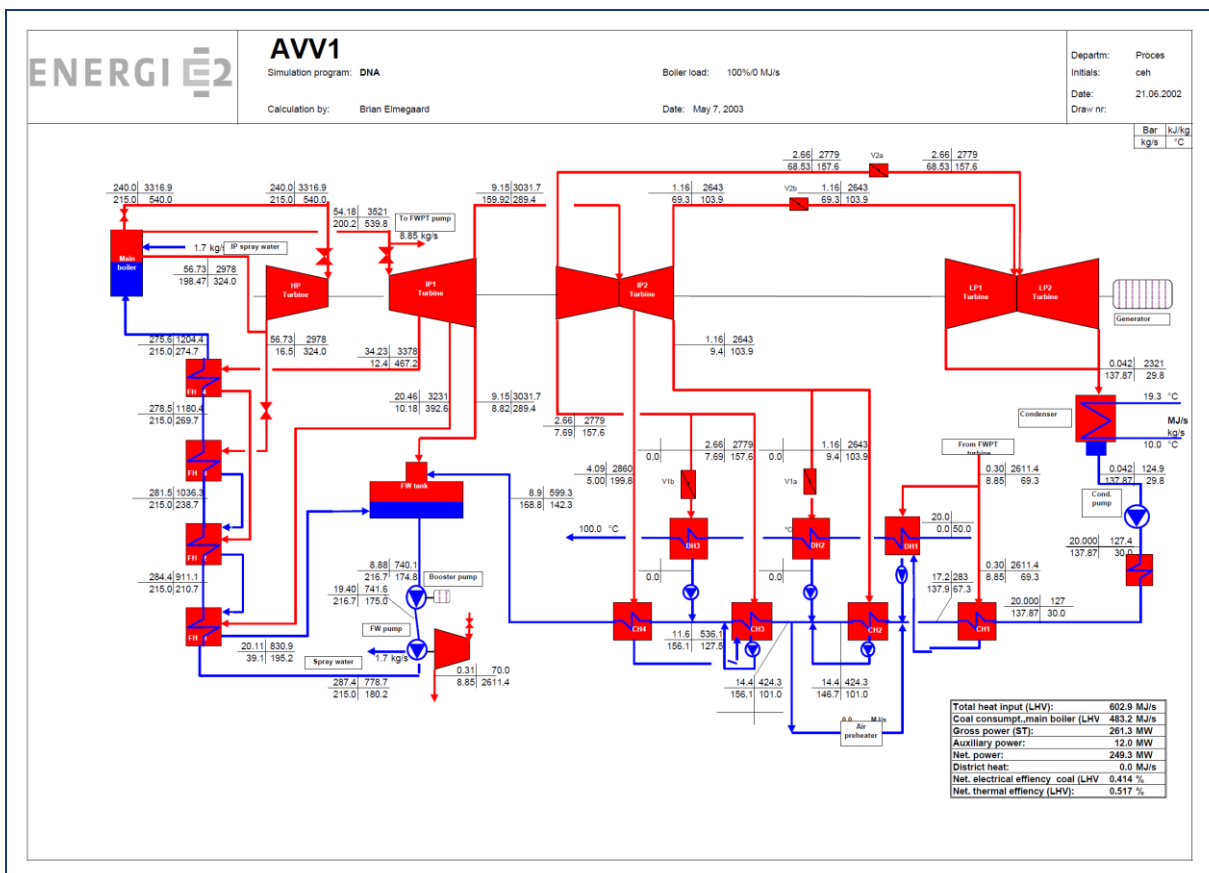
For at få et indtryk af, hvor konkurrencedygtigt det er at bruge aluminium eller AlSi12 som lagermedium for storskalaellagring, sammenlignes teknologien med den kommercielt tilgængelige teknologi, som bruger flydende salt.

I de følgende kapitler belyses mulighederne for at integrere aluminium eller AlSi12 i forskellige dampkraftværker, hvorefter lagerdimensioner og investeringsomkostninger vurderes og sammenlignes med flydende salt-teknologien. Derefter følger et kapitel, som diskuterer potentialet for teknologien i det danske og færøske energisystem.

4.2.1. Integration af højtemperaturvarmelager med eksisterende kraftværk

Et højtemperaturvarmelager med faseskiftende aluminium som lagermateriale er tænkt til direkte at kunne indgå som varmekilde for et eksisterende kraftværk. Dette minder om en Pumped Heat Electricity Storage-konfiguration (PHES), som dog indebærer, at der anvendes en varmepumpe til lagringen – ikke blot direkte elopvarmning. Aluminium smelter ved 660 °C, mens legeringers smeltepunkt ligger i området omkring denne temperatur og lavere. Dette passer godt med temperaturen ved turbineindløb i dampkraftværker, og dermed kan et aluminiumslager og andre lagre med samme temperatur potentielt integreres direkte med et eksisterende kraftværk.

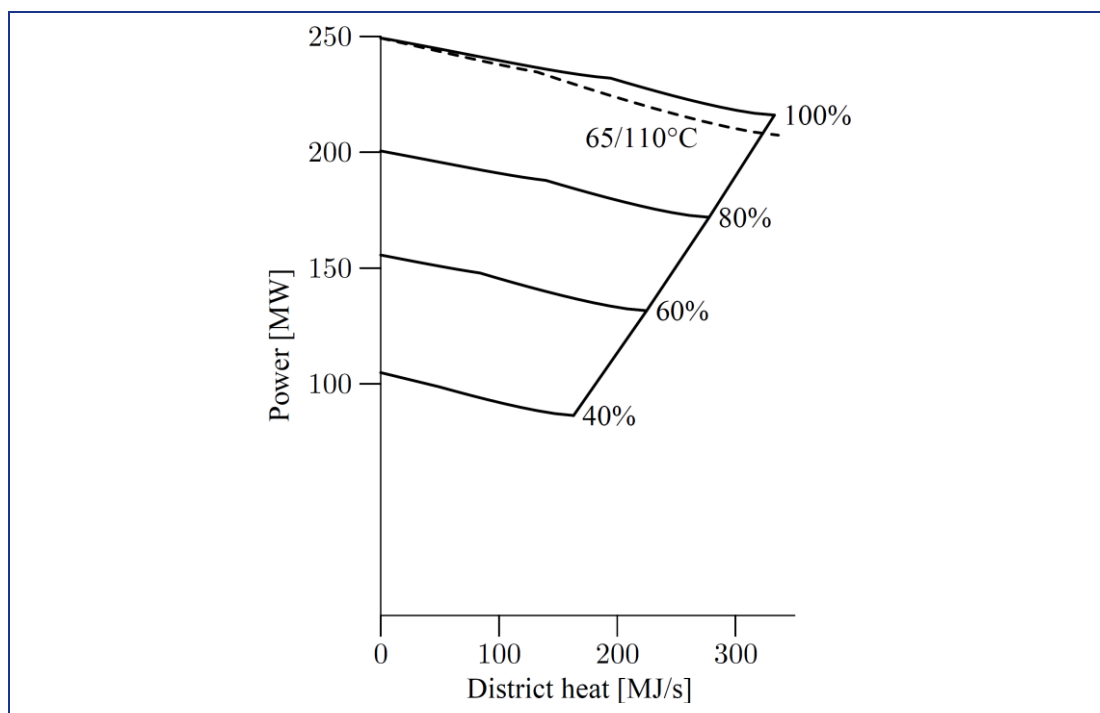
Dette er analyseret ved brug af en eksisterende model af et større dansk kraftværk, Avedøreværket Blok 1 (AVV1), som er et kraftvarmeanlæg, der blev idriftsat i 1991, og som har en eleffekt på 250 MW i kondensationsdrift ved fuld kedellast. Elvirkningsgraden er 42 %. I modtryksdrift produceres 212 MW el og 330 MJ/s fjernvarme til det københavnske fjernvarmesystem. Anlæggets kedel leverer damp ved 240 bar/540 °C, som genoverhedes til 540 °C efter højtryksturbinen. Anlæggets proces er illustreret i Figur 4.10.



Figur 4.10: Procesdiagram for Avedøreværket Blok 1 [12].

Det er ventilerne angivet med V1a, V1b, V2A og V2b, som anvendes til at skifte driften mellem kondensations- og modtryksdrift. Med disse og varierende indfyring opnås driftsområdet illustreret i Figur 4.11. Figuren er taget fra [12], i hvilken en komplet termodyna-

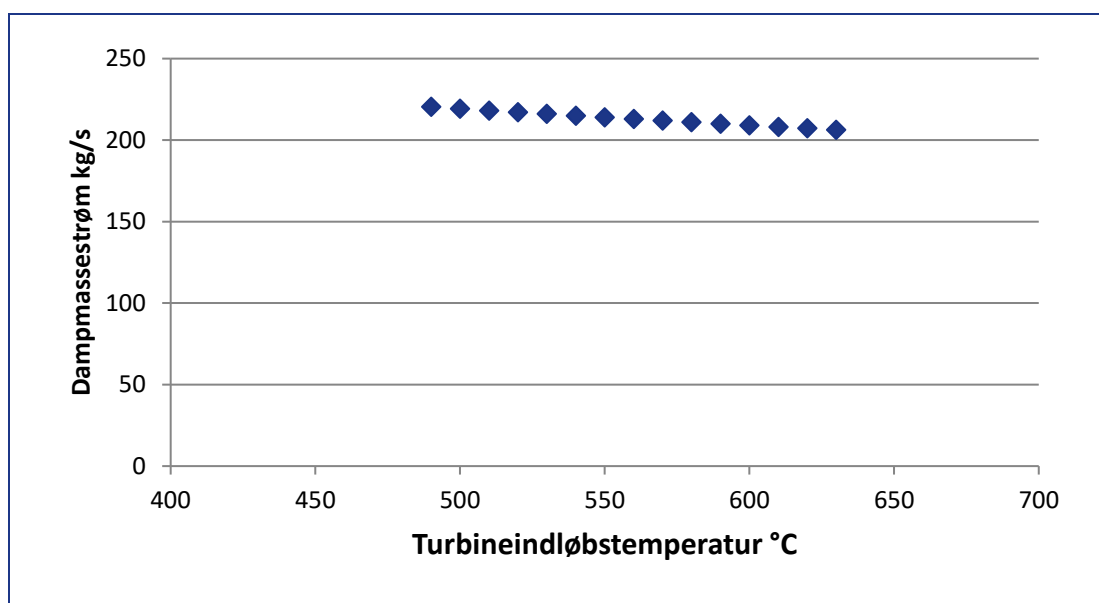
misk model af anlægget er udviklet og modelleret i hele driftsområdet. Modellen er implementeret i simuleringværktøjet DNA og inkluderer alle hovedkomponenter i anlægget med karakteristikkere for hele driftsområdet. Dette inkluderer blandt andet varmeovergangsforhold i varmevekslere samt turbiner og pumpe drift. Specielt turbinerne har indflydelse på processen, hvilket modelleres ved brug af turbinekonstanter, som beskriver sammenhæng mellem massestrøm og indløbs- og udløbstryk for hver turbine. Desuden indgår indgangstemperaturen i sammenhængen.



Figur 4.11: P-Q-diagram for AVV1 [12].

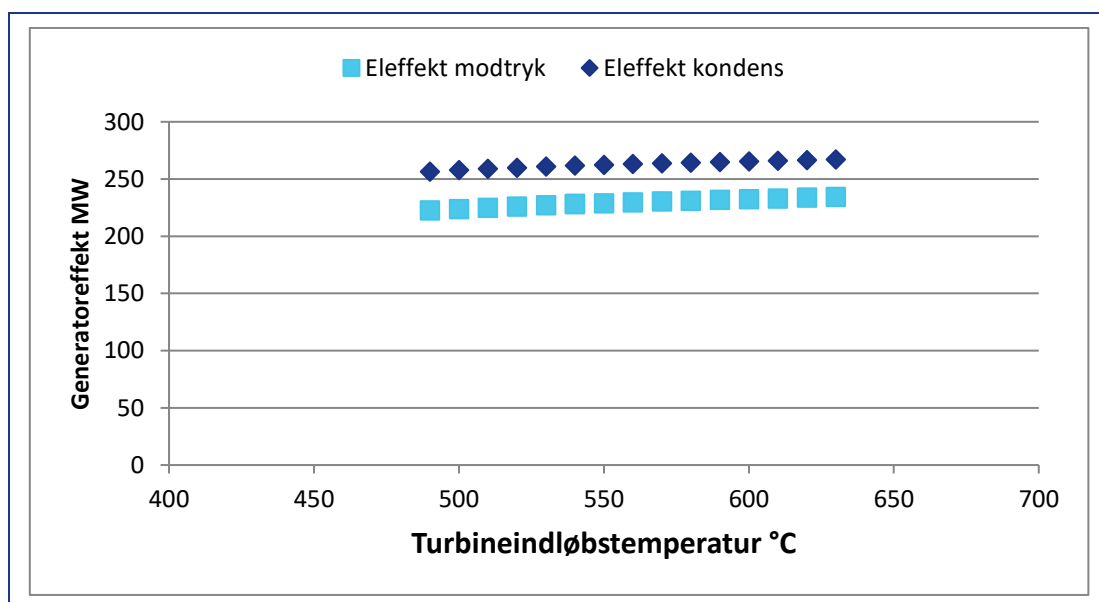
Ved drift af aluminiumslageret – og andre lagre – vil lagerets energiindhold falde under afladning, hvor der produceres damp. Afhængigt af lagerets karakteristik og varmeovergangsforhold mellem lagermedie og damp vil den temperatur, som dampen opnår, kunne falde. Dette er en anderledes opførsel end for sædvanlige processer, hvor det forsøges at opretholde turbineindløbstemperaturen af hensyn til anlæggets virkningsgrad. Effekten af sænket turbineindløbstemperatur for modellen af AVV1 er undersøgt for at få indblik i den virkningsgrad, som et lager integreret med dette anlæg vil kunne opnå.

Figur 4.12 viser dampmassestrømmen for fuld kedellast ved varierende turbineindløbstemperatur. Flowet øges ved lavere indløbstemperatur, da den samme varmestrøm skal overføres til dampen. Det ses også, at sammenhængen tilsyneladende er lineær. Massestrømmen er den samme for både modtryks- og kondensationsdrift.



Figur 4.12: Dampmassestrøm ved ændret turbineindløbstemperatur.

I Figur 4.13 er betydningen for eleffekten illustreret. Denne udviser også en tilnærmelsesvis lineær sammenhæng, hvor effekten falder ved lavere indløbstemperatur. Figuren illustrerer også forskellen mellem elydelsen ved de to driftsformer.

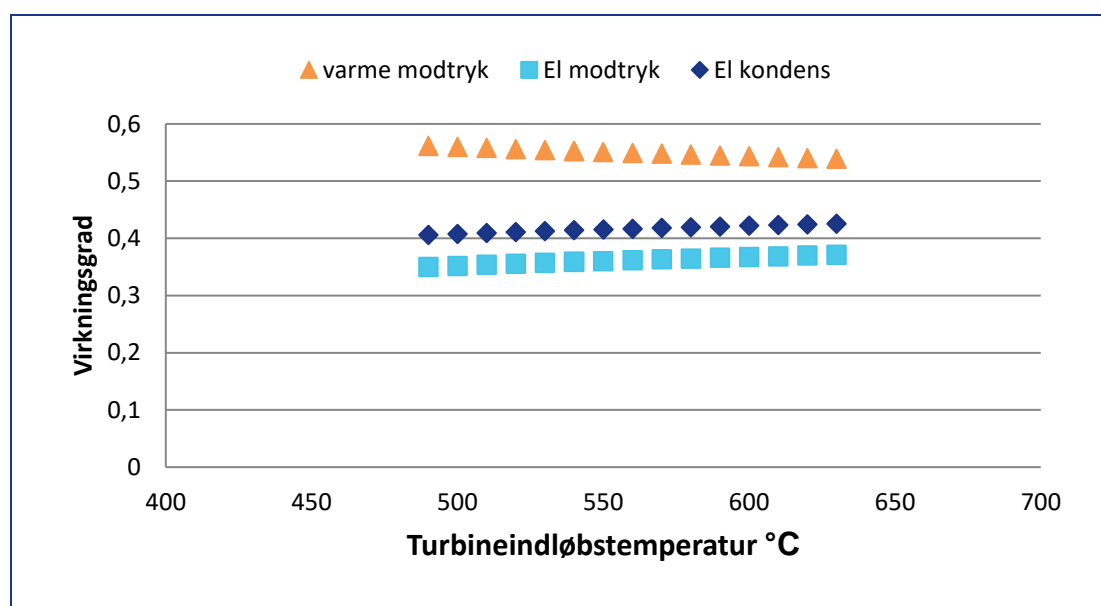


Figur 4.13: Eleffekt ved ændret turbineindløbstemperatur.

Sammenhængen mellem elvirkningsgrad ved de to driftsformer og varmeevirkningsgrad i modtryksdrift er illustreret i Figur 4.14. Her ses, at elvirkningsgraden vil falde omkring 1 procentpoint, hvis turbineindløbstemperaturen falder til 490 °C. Dette svarer til et fald i elydelse på 2 %, hvilket direkte vil influere på den samlede lagervirkningsgrad fra el til el i en direkte ellagerdriftsform.

Analysen viser dermed, at der vil være en væsentlig fordel i at opnå konstante driftsbetingelser for integration mellem lager og anlæg, og at el-til-el-virkningsgraden vil påvirkes af fald i dampetemperatur.

Ved de varierende driftspunkter er der ikke fundet tilstande i processen, som giver anledning til bekymring om, at anlægget ikke vil fungere rent teknisk ved lavere dampetemperatur.



Figur 4.14: El- og varmevirkningsgrad ved ændret turbineindløbstemperatur.

Eftersom teknologien har vist sig egnet til et kompliceret modtrykskraftvarmeværk som Avedøreværket, vil mindre teknisk komplicerede kraftværker også kunne gøre brug af teknologien. Eksempelvis gælder dette processer i modtryksanlæg som Verdos anlæg i Randers, som forventeligt har en tilsvarende karakteristisk ved lavere turbineindløbstemperatur.

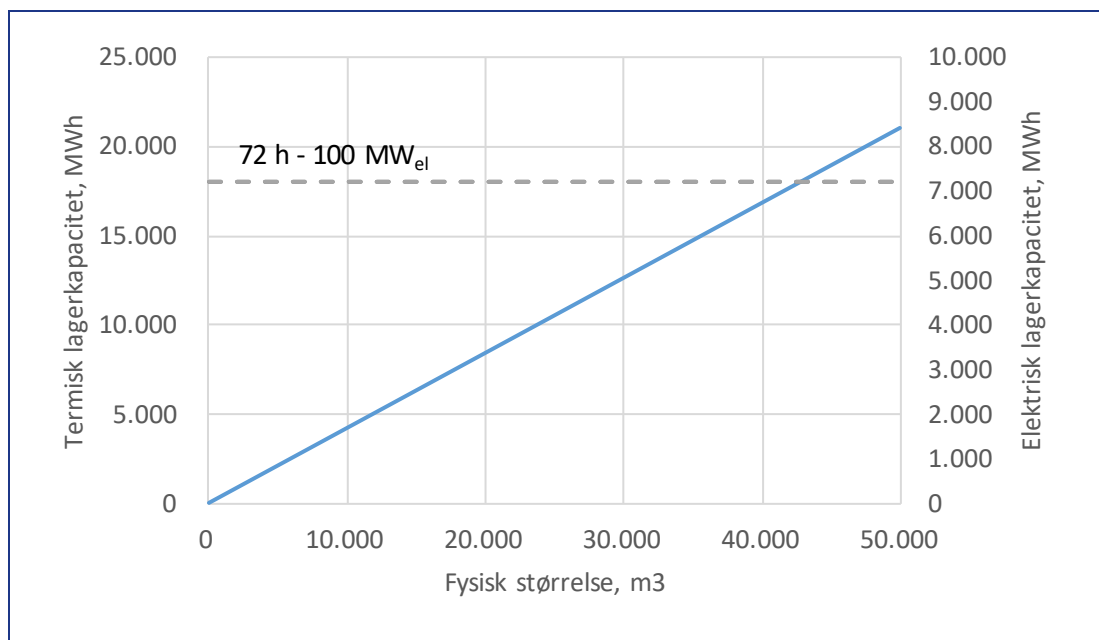
4.2.2. Overordnede vurderinger af lagerstørrelse og omkostninger for lagermediet

Et flydende salt-lager, som f.eks. bruges i *concentrated solar power plants*, er den mest lignende lagerteknologi, som er kommercielt tilgængelig. For at få et indtryk af AlSi12's konkurrencedygtighed i sammenligning med flydende salt er der foretaget en analyse af overordnede parametre såsom lagerstørrelse og omkostninger til lagermediet.

4.2.2.1. Størrelsen på nødvendigt lager

Den fysiske størrelse af lageret er bestemt af lagermediets egenskaber såsom densitet og smeltevarme og af kraftværkskrav såsom effektivitet fra varme til el, elektrisk ydelse og den ønskede lagertid. Figur 4.15 viser relationen mellem den fysiske lagerstørrelse og den termiske og elektriske lagerkapacitet. Derudover vises et eksempel på et kraftværk med en kapacitet på 100 MW elektricitet, hvilket kræver en lagerkapacitet, der svarer til 72 timer. I dette tilfælde kræves der en lagerstørrelse på omkring 43.000 m³. Beregninger bag diagrammet er baseret på en effektivitet fra varme til el på 40 % og antager, at kun

varme fra faseovergangen benyttes. Det vil sige, at aluminium ikke er afkølet under smeltepunktet eller opvarmet over smeltepunktet i lagringscyklussen.



Figur 4.15: Lagerkapacitet afhængigt af fysisk lagerstørrelse baseret på en smeltevarme på 560 kJ/kg, en densitet på 2700 kg/m³ og en kraftværkseffektivitet fra termisk til elektrisk på 40 %.

Legeringen AlSi12 kan lagre 560 kJ/kg x 2700 kg/m³ = 1512 MJ/m³. Flydende salt kan lagre 1,3 KJ/kgK x (565 °C – 270 °C) x 1900 kg/m³ = 783 MJ/m³. Derudover kræves der to tanke af samme størrelse for flydende salt ved to forskellige temperaturer (270 °C og 565 °C), da varmen lagres som sensibel varme i stedet for som latent varme som ved et PCM.

4.2.2.2. Vurdering af investeringsomkostninger i lagermedie

Den analyserede lagerteknologi kan anses som en alternativ lagerteknologi til den kommercielt udviklede teknologi, der bruger flydende salt. I dette afsnit sammenlignes omkostningerne til lagermediet med flydende salt-teknologien.

Specifikke lagermedieomkostninger beregnes baseret på lagermediets varmekapacitet og pris.

Omkostninger til aluminium beregnes som:

$$\frac{1355 \frac{\text{€}}{\text{kg}}}{540 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}} = 3.70 \frac{\text{€}}{\text{kJ}} \quad (2)$$

Omkostninger til flydende salt beregnes som:

$$\frac{900 \frac{\text{€}}{\text{kg}}}{1.3 \frac{\text{kJ}}{\text{kg K}} \cdot (565 \text{ °C} - 270 \text{ °C})} = 2.34 \frac{\text{€}}{\text{kJ}} \quad (3)$$

De specifikke omkostninger indikerer, at lagermediet flydende salt er omkring 33 % billigere end AlSi12. Omkostningerne er dog af en sådan størrelse, at det er nemt at kompensere for prisforskellen gennem fordele i andre anlægskomponenter – som f.eks. varmeveksler eller beholder.

4.2.3. Potentialet for ellagring

Det danske elnet er karakteriseret ved stor robusthed med kraftige udlandsforbindelser.

I modsætning hertil er det færøske net ret svagt, uden forbindelser til andre lande og med en meget kraftig udbygning af især vindkraft.

Udfordringerne og dermed mulighederne i de to regioner er derfor forskellige, hvilket belyses i det følgende.

4.2.3.1. Danmark

Danmark har et elnet med en stor andel af fluktuerende vedvarende energikilder – f.eks. vind og sol. Vindkraft havde en kapacitet på 5460 MW i 2017, hvilket svarer til 38 % af den samlede elkapacitet [13]. I 2017 var andelen af vedvarende energi i elforsyningen 64 %, mens 43 % stammede fra vind [13]. Danmark har dog stadigvæk en stor kapacitet af termiske kraftværker, ligesom kraftige udlandsforbindelser er i stand til at udligne variationer i elnettet.

Dette forhold bevirker, at det markedsmæssige potentiale for energilagring i det nuværende danske system er begrænset. Det forventes dog, at der vil opstå et behov for stor-skalaellagring, i takt med at anvendelsen af vedvarende energi udvides.

Det antages, at en teknologi er lovende, hvis teknologien er i stand til at lagre el til lave omkostninger og til at stabilisere elnettet ligesom termiske kraftværker i dag.

Begge krav opfyldes af den analyserede teknologi. Et varmelager med metal som PCM kunne integreres i nuværende kraftværker, samtidig med at det eksisterende kraftværk og hele infrastrukturen kan bibeholdes. Dermed har teknologien potentiale til at blive omkostningseffektiv, samtidig med at den stabiliserende ydelse fra termiske kraftværker bibeholdes.

I dette projekt blev der ikke fastlagt et endeligt design af systemet, og dermed kunne der ikke konkluderes en pålidelig vurdering af investeringsomkostninger. Ovennævnte sammenligning med flydende salt-teknologien antyder dog, at lagring i aluminium har potentiale til at blive et økonomisk konkurrencedygtigt supplement.

4.2.3.2. Færøerne

Færøerne ligger med sine 51.000 indbyggere isoleret ude i det nordøstlige Atlanterhav.

Det moderne samfund har et relativt højt energibehov, som hovedsageligt dækkes med importeret olie. På øerne er der bred enighed om, at vedvarende energikilder skal udbygges kraftigt, således at man bliver mindre afhængig af importeret olie og samtidig får en 'grøn' profil.

Næsten halvdelen af den importerede olie bruges til drift af fiskeskibe og anden søtransport. Det er vanskeligt på kort sigt at få øje på noget alternativ til erstatning af denne olie.

Anderledes stiller det sig med den anden halvdel af olieforbruget, som bruges til produktion af el, transport på land (biler) og opvarmning. Her findes alternativer, således at olie kan udfases:

1. El kan produceres fra vand-, vind- og solenergi.
2. Benzin- og dieslbiler kan erstattes af elbiler.
3. Opvarmning kan flyttes fra oliefyr til forskellige former for varmepumper og anden elvarme.

Man har sat som mål, at denne omlægning skal være tilendebragt i 2030.

Færøerne har ingen kabelforbindelse til omverdenen, og al elektricitet må derfor produceres lokalt. Elforbruget er de seneste år steget til godt 300 GWh per år – halvdelen er produceret på vand- og vindkraft, og den anden halvdel kommer fra olie. Når transport og opvarmning flyttes fra olie til el, bliver elforbruget næsten fordoblet. Vedvarende energikilder må derfor udbygges kraftigt for at erstatte den nuværende elproduktion fra olie og det øgede forbrug til transport og opvarmning.

Vandkraft har været brugt på Færøerne siden 1921 og var den bærende form for elproduktion i den første halvdel af forrige århundrede. De bedste lokaliteter er taget i brug, og miljøhensyn taler imod en væsentlig udbygning af vandkraft.

Færøerne er et af verdens bedst egnede steder til vindkraft, idet mange tilgængelige lokaliteter har en gennemsnitsvindhastighed på over 10 m/s. Med den sidste vindfarm, som kom i drift i 2014, blev den samlede vindkraft tredoblet og er nu 18 MW. Mere vindkraft er i udbud, og flere vindfarme vil komme i drift de næste år. Det forventes, at vindkraften skal ca. tidobles inden 2030. Vindkraft er den billigste produktionsform, og det kan betale sig at udbygge den, indtil der er 30-40 % i overskud i forhold til elproduktion. Dette overskud vil komme på ikke-forudsigelige tidspunkter, men kan bruges til fleksibelt forbrug som f.eks. et varmelager.

Færøerne ligger på 62°N, og muligheden for elproduktion fra solenergi er derfor ikke optimal. Produktion fra vand- og vindenergi er størst om vinteren, og på denne årstid er olieforbruget til elproduktion minimalt. Olieforbruget er størst om sommeren, hvor mindre vand- og vindenergi er tilgængelig. Solenergi kan derfor vise sig at blive afgørende for at undgå olie om sommeren.

I et fremtidigt elsystem, som for en stor del bygger på fluktuerende energikilder som vind og sol, bliver energilagring en nødvendighed. Der er muligt at udbygge det eksisterende vandkraftssystem med *pumped hydro storage*-faciliteter, således at overskydende fluktuerende vind- og solenergi kan gemmes som vand i højtliggende reservoirer og være tilgængelig til elproduktion, når der er mangel på energi. Lokalteter til *pumped hydro storage* er dog begrænsede, og teknikken kræver store investeringer. Miljøhensyn kan også blive en begrænsning.

En mulighed er at gemme energi i store mængder varmt vand. Dette kendes fra danske fjernvarmeinstallationer, hvor vand i store damlagre varmes om sommeren, og hvor varmen bruges igennem vinteren. Med denne teknik er det dog ikke muligt at producere el efter behov, og teknikken vil derfor have begrænset interesse på Færøerne.

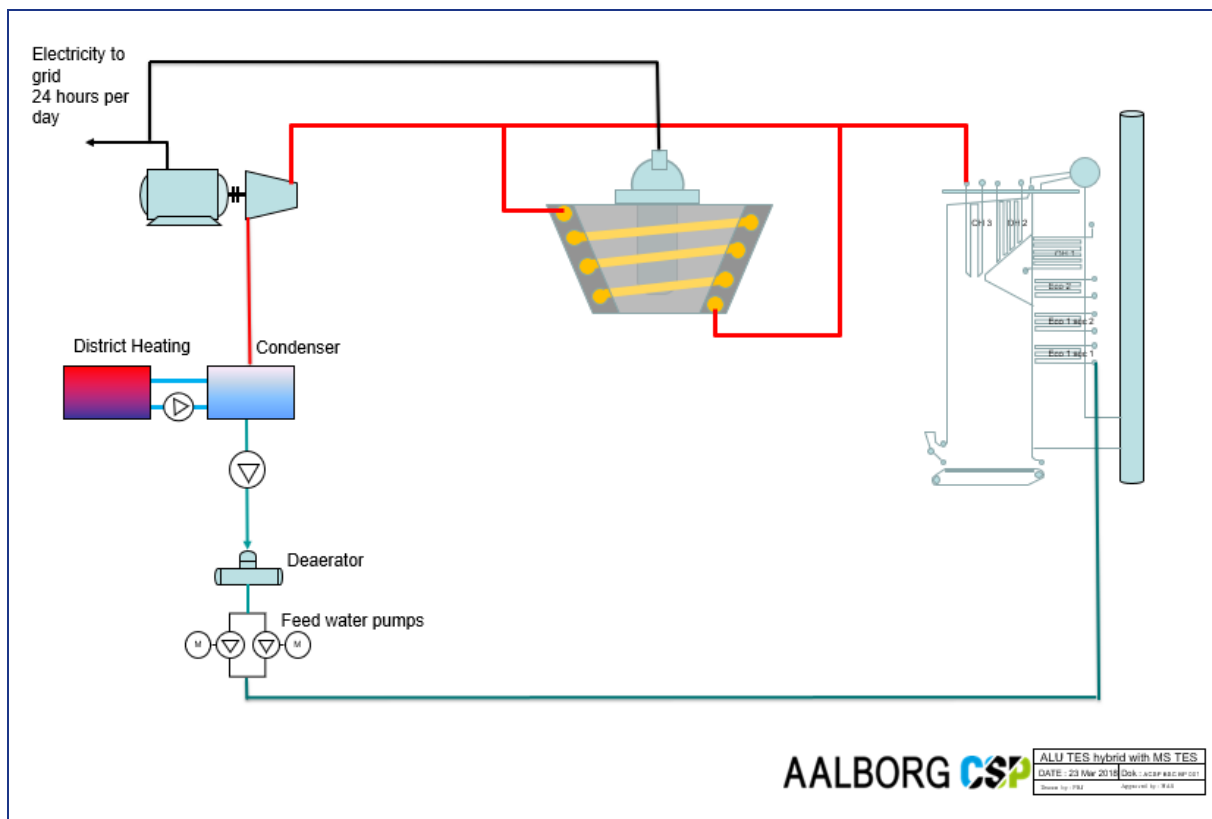
Et højtemperaturrenergilager, hvor energien kan afgives både som el og varme, vil være særdeles værdifuldt for det fremtidige færøske elsystem.

4.3. Definition af anbefalinger for konstruktiv realisering

De forrige kapitler viser, at der er et vist potentiale for at bruge legeringen AlSi12 som faseskiftende materiale (PCM), og antyder, at teknologien har potentiale for at blive en alternativ teknologi til f.eks. flydende salt som lagermedie. Der er dog en række udfordringer forbundet med at anvende AlSi12 med hensyn til konstruktionen af lageret. Dette kapitel belyser derfor forskellige muligheder for at integrere lagre i dampkraftværker samt belyser udfordringer i mulige konstruktioner af varmelagerbeholdere.

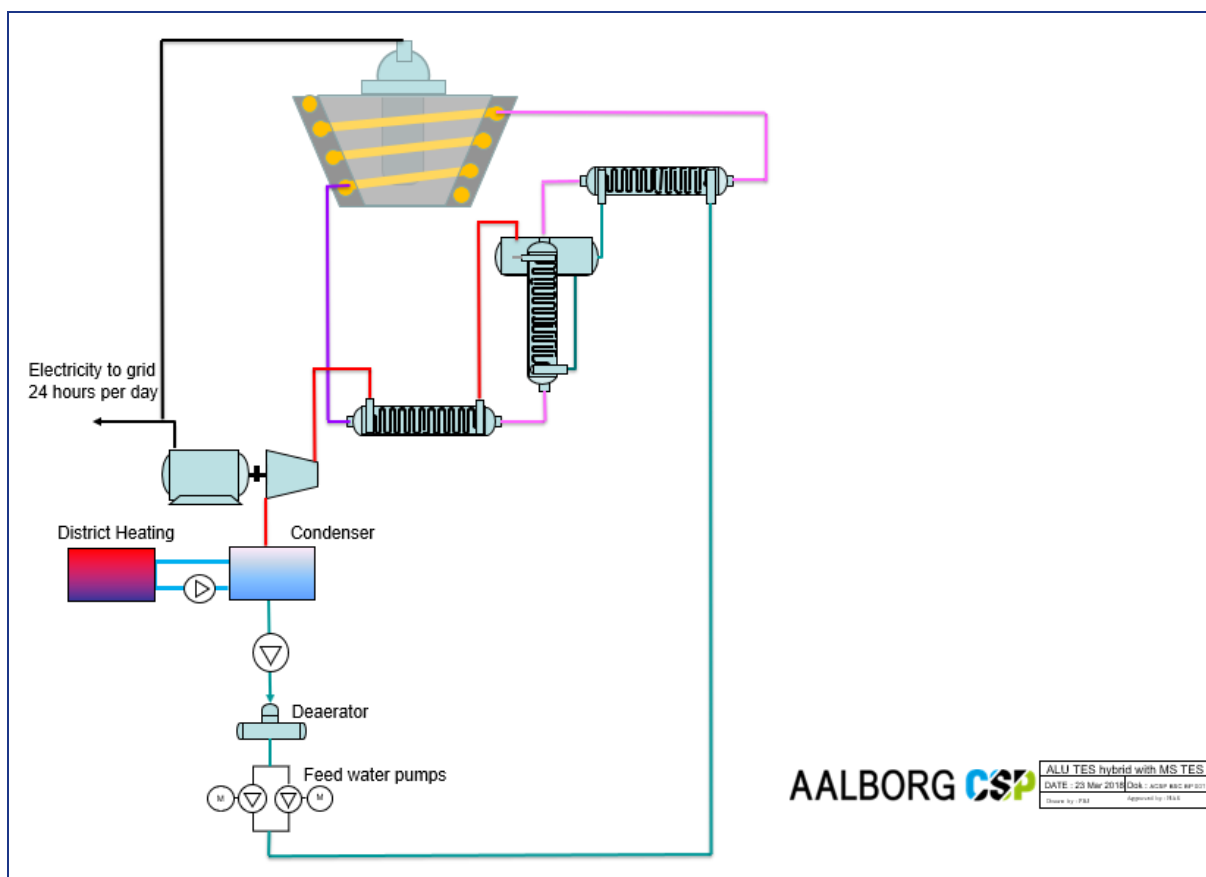
4.3.1. Integration i dampkraftværker

Det fremgår af Figur 4.16, hvordan alu-lageret kan indgå som en direkte erstatning for en dampkedel. Når man udskifter en dampproducerende kedel med et alu-lager, skal lageret kunne overtage pladsen i den allerede etablerede fødevandskreds. Herved kan den allerede etablerede infrastruktur omkring el- og varmeproduktionen genanvendes, hvilket vil skabe nogle økonomiske fordele. Ved at implementere alu-lageret som direkte erstatning for en kedel, opstår der nogle komplikationer omkring de store temperaturforskelle, som vil opstå. Kraftværker med fjernvarmeproduktion (DH) vil normalt operere med fødevandsretur omkring 50 °C - 60 °C, og fødevandet vil ved denne temperatur entrere i alu-lageret, som er 577 °C for AlSi12 eller 660 °C for rent aluminium. Dette vil resultere i termiske spændinger, som materialet skal være i stand til at absorbere, uden at der opstår lækager eller komponentødelæggelse. Udfordringer, som skyldes termiske spændinger, forventes at resultere i mere komplekse konstruktioner og dermed også større omkostninger.



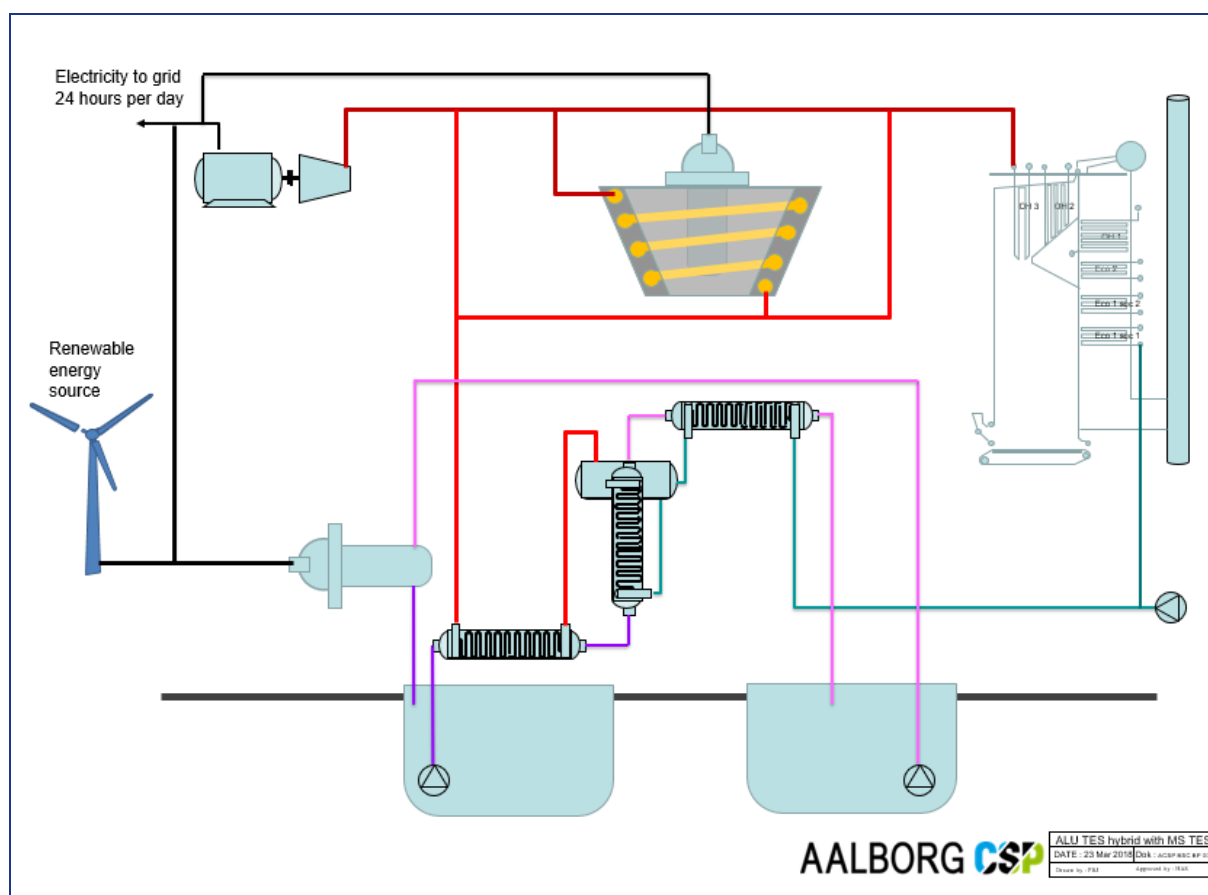
Figur 4.16: Alu-lager i single loop-layout.

Derfor er der også blevet kigget på en løsning, hvor alu-lageret kombineres med en sekundær kreds. Ved at anvende en sekundær kreds er det muligt gradvist at opvarme fødevandet gennem et *steam generating system* (SGS) [14], hvilket betyder, at der skabes mindre temperaturforskel i alu-lageret. Når der anvendes et system med to kredse, skal der anvendes et *high thermal fluid* (HTF) til varmeoverførsel i primærkredsen. Det er ikke muligt at cirkulere det smeltede aluminium, fordi dette ikke må komme i kontakt med stålkonstruktionen, og derfor skal der anvendes et andet materiale, som kan opereres ved temperaturer op til 660 °C. Derfor anbefales det at anvende smeltet salt (Molten Salt, (MS)), som har bevist at kunne operere ved højere temperaturer uden komplikationer. Der kan dog opstå udfordringer i denne konfigurationsform, da det ikke er muligt at behovsregulere produktionen.



Figur 4.17: Alu-lager i double loop-layout.

For at konstruere et system med maksimal udnyttelse af de vedvarende energikilder kan alu-lageret med fordel indgå i et hybridanlæg kombineret med et MS-lager og et *Steam Generation System* (SGS), som det er kendt fra integrerede CSP-anlæg. MS-systemet er konstrueret med et to-tankssystem bestående af en kold (270 °C) og en varm (565 °C) tank. Den kolde MS pumpes gennem en elvarmer, som anvender overskydende elektricitet fra vind- og solenergi på nettet til at opvarme MS. Her lagres den varme salt, indtil der opstår manglende produktion fra vedvarende energikilder, og pumpes gennem det integrerede SGS. Her overføres energien til fødevandskredsen til dampproduktion (545 °C), som ledes videre gennem alu-lageret, hvor dampen boostes op til 557 °C. Den øgede dampkvalitet sikrer maksimal udnyttelse af den kombinerede fjernvarme- og elproduktion. Fordelen ved at anvende et hybridanlæg er, at dampen entrerer i alu-lageret ved fordampningstemperaturen i stedet for ved fødevandsreturen på omkring 50 °C. Dette reducerer termiske spændinger i materialet og sikrer en pålidelig og lækagefri drift.



Figur 4.18: Systemlayout med kombination af flydende salt og aluminum som lagermedie.

Aluminium vil i sig selv have en konstant temperatur under smeltning og størkning. Dette giver potentiale for at optimere dampprocessen til bedre integration med en varmekilde med konstant temperatur – eksempelvis ved flere genoverhedningstrin, hvilket vil kunne optimere virkningsgraden under visse forudsætninger.

Derfor kunne der også tænkes på et system, hvor opvarmningen realiseres med flydende salt, og fordampningen og overhedningen – muligvis også flertrinsoverhedningen – realiseres med aluminiumslager.

4.3.2. Medier for varmeoverførsel

4.3.2.1. Opladning

Aluminiumslageret kan designes til at lade på en af følgende måder:

Direkte elektrificering, hvor der sættes strøm til aluminiummet, og modstanden i metallet får det til at varme op og smelte. Dette implementeres med elvarmelegemer integreret i aluminiumslageret, hvor varmen derved vandrer ud i lageret fra varmekilderne.

Integrerede varmevekslere i aluminiumslageret, hvor en sekundær væske varmer aluminiumslageret op. Denne proces vil også foregå fra varmevekslerne og ud i lageret.

Direkte elektrificering viser sig dog at være det nærliggende valg, hvis formålet med varmelageret er ellagring.

4.3.2.2. Afladning

Den grundlæggende ide bag et termisk højtemperaturlager er at omdanne den termiske energi (med relativt lav energikvalitet) til mekanisk/elektrisk energi (høj energikvalitet) ved at producere damp med høj temperatur og udnytte den i effektive dampturbiner. Det er derfor indlysende, at der skal udvikles en effektiv metode til at trække den termiske energi ud af lageret. Nedenfor berøres det kort, hvorledes energien kan trækkes ud af et højtemperaturlager baseret på faseskiftende metaller.

Direkte overførsel. Med direkte overførsel menes der, at den termiske energi overføres direkte fra metallageret til dampen (via en passende adskillelse). For at simplificere diskussionen betragtes her kun overophedningen af dampen, men der findes flere alternative metoder til selve damproduktionen. Ulempen ved denne metode er, at energioverførslen er relativt ineffektiv, og derfor er det nødvendigt med en relativt omfattende konstruktion ind i det faseskiftende metallager. Desuden er det nødvendigt med et keramisk beskyttelseslag mellem dampledning og det flydende metal. Den store fordel er, at der ikke er brug for et fordyrende mellemlid. Derfor er løsningen formentlig den mest optimale rent økonomisk.

Overførsel via gas. Denne løsning er karakteriseret ved et sekundært kredsløb, der transporterer den termiske energi fra lageret til en varmeveksler, hvor den derefter overføres til dampen. Det antages, at der anvendes en inert gas – f.eks. Ar, He eller N₂. Disse gasser reagerer ikke med det flydende metal, og derfor er det ikke nødvendigt med en fysisk adskillelse, hvilket potentielt kan give anledning til en simplere konstruktion. Til gengæld er der behov for en varmeveksler til at overføre den termiske energi til dampen. Der er altså både fordele og ulemper i forhold til den direkte overførsel til dampen.

Overførsel via flydende metal. Primære kølekredsløb baseret på flydende metal blev i årtierne efter 1950 udviklet til brug i kernekraftværker i USA. Den herved opnåede viden er publiceret i "Sodium-NaK Engineering Handbook" [15]. Det er muligt at anvende natrium (Na, på engelsk: Sodium), men idet smeltepunktet er 97,8 °C, er der en risiko for, at det størkner i rørene ved nedlukning. Derfor er det en fordel at anvende en eutektisk blanding af Na (22 %) og K ("Potassium", 78 %), som er flydende fra -12,8 °C til 785 °C. Sammenlignet med damp og andre gasser har NaK en meget høj densitet og en god varmeledningsevne. Derfor vil et kredsløb baseret på NaK som primært varmeoverførselsmiddel være i stand til at transportere meget store mængder termisk energi sammenlignet med et gaskredsløb af tilsvarende størrelse.

En betydelig ulempe, der er forbundet med at anvende flydende metaller som Na og NaK, er risikoen for brand, idet både Na og – i højere grad – K reagerer med både luftens ilt og vand. De nødvendige sikkerhedsforanstaltninger kan risikere at være uforholdsmæssigt omkostningstunge.

Det store potentiale, som NaK har som varmeoverførselsmiddel, har medført, at flere forskergrupper, [16], [17], har foreslået at anvende NaK som varmeoverførselsmiddel i forbindelse med solfangeranlæg (Concentrated Solar Power (CSP)). En brand i natriumkredsløbet af et CSP-forsøgsanlæg i 1980'erne (se diskussion og referencer i [16]) understreger betydningen af effektive sikkerhedsforanstaltninger.

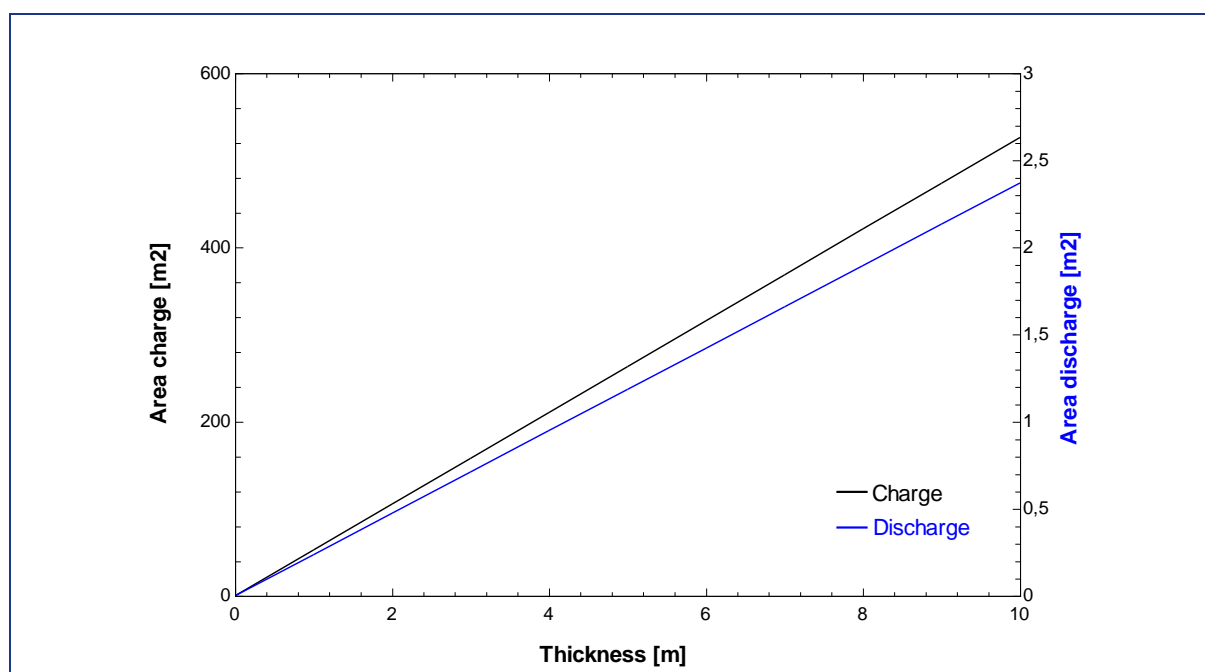
4.3.3. Varmeoverførelse til og fra lageret med sekundærmedie

Ved afladning af lageret skal dampen lades op. Dette kan gøres ved at lade dampen eller en sekundær væske strømme gennem varmevekslere (evt. rør) i aluminiumslageret. Ved brug af en sekundær væske i lageret skal varmen overføres i en anden varmeveksler til dampen. Både i forbindelse med opladning og afladning er det vigtigt at betragte de termodynamiske egenskaber for aluminium ved faseskifte fra fast form til flydende form – og omvendt. Tabel 4.2 viser de vigtigste termodynamiske egenskaber for aluminium ved området omkring faseskifte – ca. 660 °C.

Tabel 4.2: Termofysiske egenskaber for aluminium.

<i>Egenskab</i>	<i>Solid ved 659 °C</i>	<i>Smeltepunkt 660 °C</i>	<i>Væske ved 661 °C</i>
Specifik varmekapacitet, kJ/kgK	1,277	-	1,125
Fusionsvarme, kJ/kg	-	321	-
Konduktivitet, kJ/m ² K	211,6	-	0,905
Densitet, kg/m ³	2550	-	2377

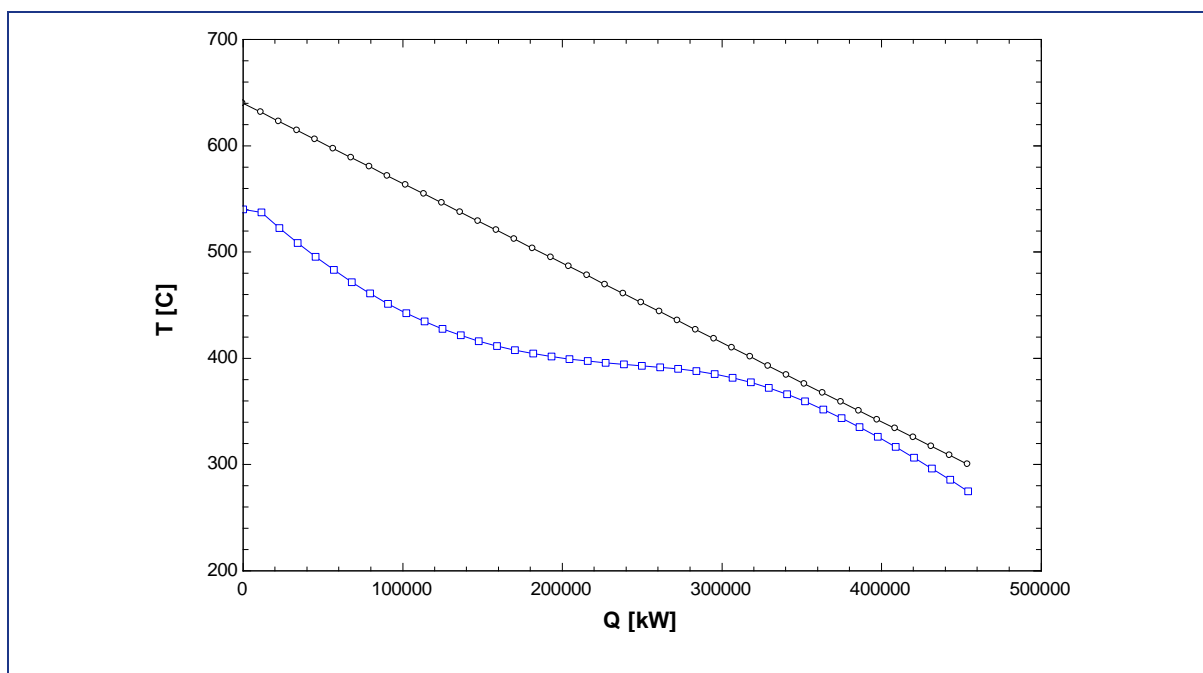
Det ses af Tabel 4.2, at fusionsvarmen indeholder ca. 250 gange mere energi end den specifikke varmekapacitet for både fast form og flydende form. Det betyder, at for at opnå samme mængde energi fra 1 kg aluminium ved afkøling som ved faseskiftet skal afkølingen være på 250 °C, eller der skal bruges 250 kg aluminium, der afkøles 1 grad, for at opnå samme mængde energi, som faseovergangen af 1 kg aluminium indeholder. Konduktiviteten, der er et mål for, hvor godt/hurtigt energien transporteres gennem materialet, er for aluminium i fast form på 211,6 kJ/m²K, hvorimod den ved væskeform er 0,905 kJ/m²K. Det betyder, at lageret ved afladning, hvor aluminiummet går fra væske til fast form, kan overføre 233 gange mere energi på 1 m² flade end ved opladning, hvor aluminiummet går fra fast form til væske, da der ved opladning vil være smeltet aluminium mellem kilden og det faste aluminium, mens der ved afladning vil være et størknet lag aluminium mellem de varmeoverførende overflader og det smeltede aluminium.



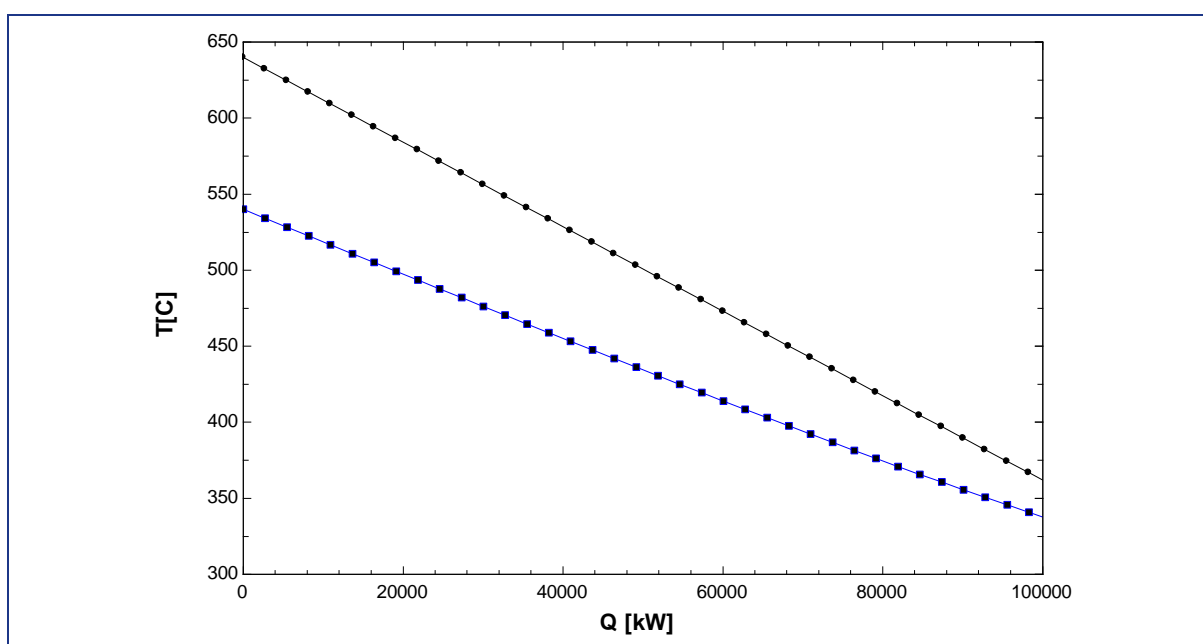
Figur 4.19: Varmevekslerareal nødvendigt for at flytte 1 MW energi gennem en given tykkelse af lageret ved opladning og afladning.

Figur 4.19 viser varmevekslerarealerne, der kræves ved hhv. opladning og afladning, hvis der skal flyttes 1 MW gennem en given tykkelse af lageret, hvilket vil svare til afstanden fra varmeveksleren til fronten af det størknende eller smeltende aluminium.

Afladningen af aluminiumslageret vil formentlig skulle gøres ved brug af en sekundær væske, da kravene til materialer ved at indføre højtryksdamp direkte i vekslerne i lageret højst sandsynligt vil medføre høje udgifter og stor kompleksitet. Et sekundært medie, der kunne være egnet til formålet, er en legering af Natrium og Kalium kaldet NaK, der i den rette blandingsprocent er flydende mellem -11 °C til 785 °C . NaK er også brugt til køling af atomreaktorer og er derfor en velkendt teknologi til at flytte energi. Overførslen af varmen fra aluminiumslageret sker ved konstant temperatur ved faseovergangen, hvor NaK varmes op. Overførslen mellem NaK og damp sker ved, at dampen varmes op, og NaK afkøles – altså med temperaturglid på begge strømme. Det er undersøgt, hvordan en sådan varmeveksling mellem NaK og damp vil se ud ved brug til at flytte varmen fra aluminiumslageret til dampturbinerne. Figur 4.20 og Figur 4.21 viser, hvordan temperaturforløbet af NaK og damp ser ud i varmevekslingen ved damptryk på hhv. 270 bar og 58 bar. Trykkene er de samme som i kedlen og genoverhederen på Avedøreværket blok 1 og er valgt på denne baggrund.



Figur 4.20: T-Q-diagram af varmeveksling mellem NaK og 270 bar damp.



Figur 4.21: T-Q-diagram af varmeveksling mellem NaK og 58 bar damp i genoverheder.

Det ses, at NaK har et nærmest lineært forhold mellem temperatur og overført energi. Dampen derimod ændrer temperaturprofil afhængigt af trykket. Som det ses af Figur 4.20 og Figur 4.21, har dampen et nærmest lineært forhold mellem temperatur og overført energi ved "lavt" tryk, hvorimod temperaturprofilen på dampen ændrer karakteristika under opvarmning fra 290 °C til 540 °C ved et tryk på 270 bar, da det kommer ind som vand og kondenserer i varmeveksleren. Begge temperaturprofiler må dog siges at matche tilfredsstillende ud fra disse indledende undersøgelser.

Det vil være muligt at lave et aluminiumslager, der kan aflade hurtigt til et sekundært medie, da konduktiviteten under afladning er meget høj sammenlignet med konduktiviteten ved ladning. Ved brug af samme varmeveksler skal denne enten overdimensioneres til afladningen eller underdimensioneres til opladningen, hvis samme teknologi skal bruges til både op- og afladning. Det bør derfor overvejes, om det er muligt at benytte to forskellige teknologier til afladning og opladning – evt. varmelegemer eller elektrificering ved opladning, da disse teknologier er effektive og muligvis kan integreres nemmere end varmevekslere. I forhold til at finde sekundære medier til at flytte varmen fra lageret til dampen er der flere muligheder, men NaK har vist sig at have en god profil til damptryk og temperaturer, der korresponderer med dampen benyttet på Avedøreværket blok 1.

4.3.4. Konstruktion af beholder og varmeveksler

De forudgående kapitler indikerer, at der er et vist potentiale forbundet med at anvende AlSi12 som lagermedium i sammenligning med flydende salt. Især hvis der er et behov for varme på konstant høj temperatur – som for eksempel i dampkraftværker med flertrinsoverhedning. Litteraturstudiet har dog vist, at der mangler erfaringer med konstruktionen af et varmelager med AlSi12 som lagermedium i stor skala. Det har ikke været en del af dette projekt at bygge et storskalalager, men der er dog fundet nogle aspekter, som er relevante i forhold til konstruktionen af et storskalalager.

Indkapsling

En udfordring i forbindelse med faseskiftende højtemperaturoverhedninger baseret på aluminium er, at flydende metaller reagerer kemisk med faste metaller. Derfor kan man f.eks. ikke anvende rustfrit stål til indkapsling. En mulig løsning er at anvende højdensitetsgråit. Denne løsning anvendes f.eks. i forbindelse med kalibrering af temperatur i såkaldte fikspunkter (størknings-, smelte- eller trippelpunkter), men desværre er det en kostbar løsning.

Et billigere alternativ til indkapsling er keramiske materialer. Fukahori et al. [18] har undersøgt fire mulige keramiske materials modstandsdygtighed over for fem faseskiftende materialer: Aluminium og tre Al/Si-legeringer. Deres undersøgelse viser, at Al_2O_3 , AlN og Si_3N_4 ikke reagerer med de flydende metallegeringer og derfor er egnede. Derimod reagerer SiC og SiO_2 kemisk med de flydende legeringer og er derfor ikke egnede.

For at sikre mekanisk styrke vil det formentligt være nødvendigt med en lagdelt konstruktion af indkapslingen:

1. Inderst skal der være et lag, som er kemisk modstandsdygtigt over for den fase-skiftende metallegering.
2. Dernæst foreslås et metallag for at give konstruktionen styrke.
3. Eventuelt kræves der flere lag for at sikre yderligere styrke og isolering.

Blandt de tre egnede kandidater, som nævnes ovenfor, har AlN og Si_3N_4 en bedre termisk ledningsevne end Al_2O_3 , hvilket er en fordel, hvis det også bruges på overfladen til varmeoverførelsen. Dette er dog ikke nødvendigvis af afgørende betydning, hvis det keramiske beskyttelseslag er forholdsvist tyndt.

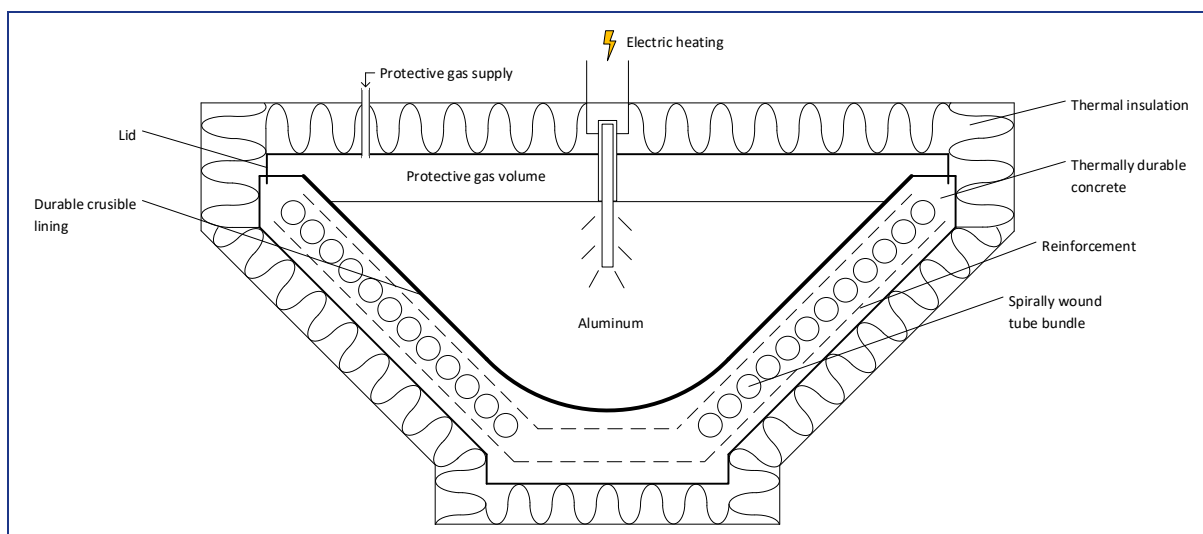
Fysiske dimensioner

Med hensyn til konstruktionen er det vigtigt at få en fornemmelse af, hvor stort et varmevekslerareal der skal være per kubikmeter lagermedium. Det antages, at opladningen af lageret kan realiseres ved at fordele elvarmelegemer i lageret, således at smeltningsspro- cessen sker på en tilfredsstillende måde. Det forventes dog, at et begrænsende aspekt i stedet vil være det varmevekslerareal, som kræves for at overføre varmen til fordamp- ende vand, mens afladningsprocessen foregår. En kubikmeter AISi12 kan lagre varme- mængden $Q = 560 \text{ kJ/kg} \times 2700 \text{ kg/m}^3 = 1512 \text{ MJ/m}^3 = 0,42 \text{ MWh/m}^3$. Tiden $t_{\text{afladning}}$ for at aflade lageret, det vil sige for at trække 0,42 MWh ud af en kubikmeter lagermedie, afhænger på afgørende vis af varmefluxen $\dot{Q}_{\text{afladning}}$. Hvis varmeveksleren er designet til at kunne overføre 0,1 MW, tager det omkring 4 timer at aflade lageret. Men hvis varmeveks- leren er designet til større varmefluxer – for eksempel 1 MW – vil lageret kunne aflades på 24 minutter.

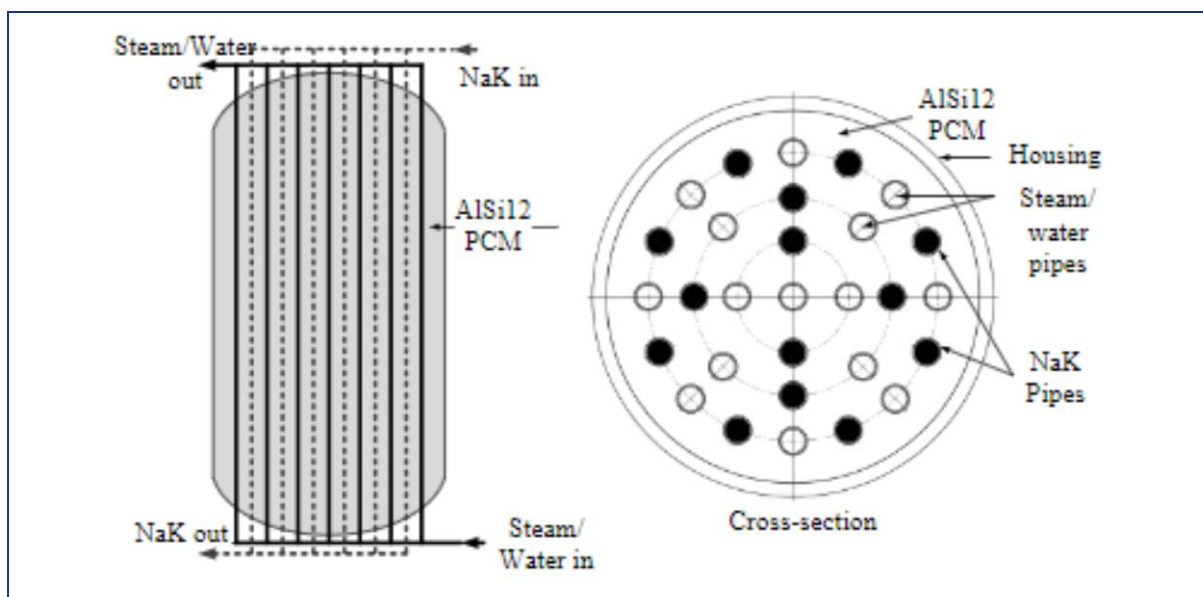
$$Q_{\text{lager}} = \int_0^{t_{\text{afladning}}} (\dot{Q}_{\text{afladning}}) dt = \int_0^{t_{\text{afladning}}} (UA \Delta T) dt. \quad (4)$$

Sammenhængen mellem varmefluxen $\dot{Q}_{\text{afladning}}$ og de parametre, som beskriver varme- veksleren, er vist i ligning 4. Varmeveksleren er defineret ved sin overflade A og sin var- megennemgangskoefficient U . Varmegennemgangskoefficienten afhænger af varmeover- gangen fra overfladen til dampen, men også af afstanden fra det flydende aluminium til den varmeoverførende overflade. Denne afstand ændrer sig, efterhånden som aluminium- met begynder at størkne. Hvis varmeveksleren er designet med et større varmeveksler- areal, er afstanden til overfladen mindre, ligesom overgangskoefficienten U er mindre. Begge aspekter bidrager til mulige større varmefluxer og dermed til en hurtigere aflad- ningsproces. Til gengæld betyder en større tæthed af varmevekslerarealet i lagermediet en større udfordring med hensyn til konstruktionen samt forøgede investeringer. Tempe- raturdifferensen ΔT har ligeledes indflydelse, eftersom større differenser bidrager til hurti- gere afladningsprocesser.

Det kan derfor konkluderes, at varmelageret kan designes med forskellige grader af var- mevekslerareal per volumen lagermedie, og at designet vil definere de maksimale ha- stigheder for afladningsprocessen. Et mere udfordrende design med en større investering muliggør hurtigere afladningsprocesser, mens et mere simpelt design forøger afladnings- tiden. Det endelige design af varmelageret og varmevekslerarealet kan derfor først afgø- res, når anvendelsen er fuldstændigt defineret, og de krævede afladningshastigheder er fastlagt. Figur 4.22 og Figur 4.23 viser mulige konstruktioner med en lav og en høj grad af varmevekslerareal per volumen lagermedie.



Figur 4.22: Principskitse af muligt design af aluminiumslager med en lav grad af varmevekslerareal per volumen lagermedium.



Figur 4.23: Principskitse af muligt design af aluminiumslager med en høj grad af varmevekslerareal per volumen lagermedium [5].

Udvidelse af lagermedium

Det blev fundet, at volumen af AISi12 svinder omkring 6 % ved størkning. Volumenforandringen kan principielt resultere i udfordringer med konstruktionen i form af mekaniske belastninger på materialet. Derfor anbefales det at konstruere lageret med en åben side for at muliggøre en uhindret volumenændring i størkningsprocessen. Den åbne side må ikke fyldes med luft, fordi ilten i luften vil resultere i korrosion af lagermediet, hvilket vil kunne påvirke lagermediets egenskaber på lang sigt. En nærliggende løsning kunne være at fylde volumen med en blindgas for at undgå korrosionen. Et eksempel, hvor der bruges

blindgas til dette formål, findes i Kapitel 8, hvor de cykliske smelte- og størkningeksperimenter med den lille ovn beskrives.

Hvis der vælges en konstruktion med rør til varmeoverførelsen i midten af lagermediet, se f.eks. Figur 4.23, er der en risiko for, at rørledningerne bliver udsat for særlige belastninger gennem volumenforandringer – især mens størkningsprocessen foregår. Dette forhold kan kun undersøges ved et demonstrationsforsøg i større skala end gennemført i dette projekt. Forsøgene med specialovnen fra Støtek og litteraturen vedrørende støbeteknik [10] indikerer dog, at deformation af lagermediet i en vis grad er plastisk. Dette betyder, at lagermediet vil tilpasse sig til f.eks. rørledninger gennem størkningsprocessen, hvilket vil holde belastningen på rørledningerne i et begrænset omfang. Derudover kan konstruktionen laves på en sådan måde, at en del af lagermediet bliver flydende hele tiden, hvilket understøtter muligheden for plastisk deformation. Denne undersøgelse kan som nævnt først laves, efter at anvendelsen og konstruktionen er endegyldigt fastlagte.

Isolering

Højtemperaturrenergilagring i storskala er nødvendigvis tilknyttet til spørgsmålet om isoleringen. En undersøgelse af de tekniske muligheder har vist, at der findes kommercielt tilgængelige teknologier, som kendes fra andre højtemperaturprocesser – for eksempel støberier eller andre termiske lagre. Et forslag fra en mulig leverandør – Skamol A/S – viste, at varmetabet til omgivelserne kan mindskes til omkring 250 W/m^2 til 300 W/m^2 ved at bruge et 4-lagsisoleringssystem med en tykkelse på 200 mm i alt. Dette svarer til omkring en halvering af varmetabet i sammenligning med en konventionel 2-lagsisolering med konventionelle materialer.

Konklusion

Det kan konkluderes, at konstruktionen af en energilager, som bruger AlSi12, en anden aluminiumsbaseret legering eller et rent aluminium som PCM, principielt kan laves. Den endelige konstruktion afhænger af de anvendelsesspecifikke krav og kan derfor først fastlægges, når anvendelsen samt alle randbetingelser kendes. Det kan også konkluderes, at konstruktionen er forbundet med nogle ingeniørmæssige udfordringer, som især kan blive udfordrende, når hurtige afladningsprocesser kræves. En langsommere afladning vil dog gøre det muligt at vælge en nemmere konstruktion, hvilket også er ensbetydende med lavere investeringsomkostninger.

5. Projektets resultater og formidling af resultater

5.1. Resultater

I projektet er det blevet undersøgt, hvilke medier der er egnede som lagermedium i kombination med dampkraftværker, og rent aluminium samt legeringen af 88 % aluminium og 12 % silicium (AlSi12) er begge blevet identificeret som egnede kandidater. Rent aluminium har en højere smeltetemperatur, hvilket kan give en højere effektivitet, men er samtidig betydeligt dyrere. AlSi12 giver en lidt lavere effektivitet, fordi smeltetemperaturen ligger ved 577 °C, men er dog betydeligt billigere. Det anbefales derfor at vælge AlSi12 som lagermedium frem for rent aluminium.

AlSi12 er blevet undersøgt med hensyn til sine egenskaber som lagermedium. Cykliske tests har vist, at egenskaberne forbliver konstante gennem mere end hundrede smelte- og størkningsprocesser. Derudover er AlSi12's egenskaber blevet testet i lidt større skala, og testene har vist, at der er en skarp overgang i faseovergangen – dvs. intet temperaturglid – mens hårdheden af legeringen i en vis grad var plastisk lige under smeltepunktet.

Samlet set blev det fundet, at potentialet er størst, hvis PCM-lageret med AlSi12 bliver brugt, når der er et behov for varme ved konstant høj temperatur. Dette kræves for eksempel for fordampningen og (flertrins-) overhedningen. Opvarmningsprocessen – dvs. opvarmningen af væsken indtil fordampningstemperaturen – skal dog være afdækket af flydende salt, som er en allerede fuldt udviklet og kommercielt tilgængelig teknologi, eftersom brugen af aluminiumslegeringen kan resultere i større konstruktionsudfordringer. AlSi12 har desuden den fordel, at der kun kræves omkring 25 % i forhold til den fysiske størrelse af lagertanken sammenlignet med den størrelse, der kræves ved brug af flydende salt.

Analysen af de vigtigste aspekter for konstruktionen af varmelageret har vist, at der er nogle udfordringer i forhold til konstruktionen. Men analysen har også indikeret, at disse udfordringer principielt kan løses. Der er påvist muligheder for coatings af overflader for at beskytte stålkonstruktionen mod kemiske reaktioner med lagermediet samt en mulighed for at anvende blindgas for at undgå korrosion af lagermediet. En analyse af de forskellige konstruktioner har vist, at størrelsesforholdet mellem det varmeoverførende areal og lagervolumenet vil afgøre mulige hastigheder for at trække varme/energi ud af lageret. Et større overfladeareal i forhold til lagervolumen muliggør hurtigere afladningsprocesser af lageret, men dette er også forbundet med større udfordringer i forhold til konstruktionen samt højere investeringsomkostninger.

5.2. Formidling af resultater

Ud over nærværende faglige afrapportering til EUDP er projektresultaterne løbende blevet formidlet ved flere lejligheder – herunder:

- Konference om Avanceret Energilagring, Teknologisk Institut, 2017.
- Konference om Avanceret Energilagring, Teknologisk Institut, 2018.
- Køle- og Varmepumpeforum 2019.
- På Teknologisk Instituts hjemmeside.
- Præsentation på internationale annex-møder og workshops i forbindelse med projektet 'Dansk deltagelse i IEA ECES Annex 30 Thermal Energy Storage'.

6. Anvendelse af projektets resultater

Projektets resultater er baseret på bidrag fra de forskellige projektpartnere – bidrag, som løbende er blevet kommunikeret ud blandt hele projektgruppen. Derudover er der indhentede inputs fra mulige leverandører af specifikke anlægskomponenter, og resultaterne er derudover blevet diskuteret med virksomheder og institutter, som kan se en relevans i projektet.

Især projektpartnerne fik en god fornemmelse for en mulig udnyttelse af teknologien. Verdo A/S og Umhvørvisstovan konkluderede, at der er et vist anvendelsespotentiale for teknologien – især i dampkraftværker med et varmebehov på konstant høj temperatur.

Aalborg CSP A/S har været inkluderet som en mulig leverandør og specialist med erfaring i lignende teknologier – især flydende salt-lagre. Aalborg CSP A/S ser et potentiale for teknologien i kombination med deres egen og allerede udviklede teknologi baseret på flydende salt. Aalborg CSP fremhæver dog, at indsatsen for at løse konstruktionsmæssige udfordringer i forbindelse med et aluminiumsbaseret varmelager stadigvæk er væsentlig, og at fordelene i sammenligning med deres allerede eksisterende teknologi, som bruger flydende salt, er begrænsede ved bestemte anvendelser, som kræver varme ved konstant høj temperatur.

7. Konklusion og perspektivering

Projektets formål har været at undersøge muligheden og potentialet for at bruge aluminium eller en aluminiumslegering som faseskiftende materiale (PCM) til energilagring i kombination med dampkraftværker. Denne kombination er kendetegnet ved begrænsede investeringsomkostninger, da lageret kan implementeres i eksisterende dampkraftværker, og teknologien forventes derfor at være brugbar til at forøge anvendelsen af fluktuierende vedvarende elkilder.

I projektet er en legering af 88 % aluminium og 12 % silicium (AlSi12), som er identificeret som et egnet medium til formålet. AlSi12 har et smeltepunkt ved 577 °C og har vist stabile egenskaber i cykliske smelte-størknings-forsøg, hvilket muliggør en kombination med konventionelle dampkraftværker.

En væsentlig udfordring i forhold til konstruktionen af lageret opstår i forbindelse med relative store temperaturdifferenser mellem lagermediet (aluminium) og væskeopvarmningen (vand) før fordampningen. Det største anvendelsespotentiale blev fundet i en løsning, hvor AlSi12-lageret bliver brugt til fordampningen og overhedningen, mens den sensible vandopvarmning sker vha. af flydende salt som lagermedium. Ved denne løsning er udfordringerne i forbindelse med konstruktion af lageret moderate, ligesom der er en god udnyttelse af den varme, der er lagret i faseovergangen af AlSi12. I kombinationen vil salt-lageret skulle indeholde ca. 40 % og aluminiumlageret ca. 60 % af den samlede energimængde til vandopvarmning, fordampning og overhedning.

For at kunne vurdere anvendelsespotentialet endegyldigt, kræves der dog en detaljeret undersøgelse af teknologien – især i forhold til konstruktionen og i forhold til kombinationen med et flydende salt-lager og et dampkraftværk. For at undersøge mulige konstruktioner mere detaljeret må anvendelsen og randbetingelser fastlægges. Herefter vil det være muligt at vurdere investeringsomkostningerne og at undersøge belastninger, driftsforhold og videre aspekter i et demonstrationsanlæg.

8. Bilag

8.1. Test af AlSi12 i cykliske smelte- og størkningsprocesser

Teknologisk Institut har tidligere undersøgt metoder til at bestemme energiindholdet i faseskiftende lagre vha. modeller [19] og testforsøg [20], [21]. Forsøgene, som er beskrevet i denne rapport, omhandler en mindre smeltecelle, der indeholder aluminiumslegeringen AlSi12. Denne legering udmærker sig til formålet ved et smeltepunkt på ca. 576 °C og stor værdi (større end værdien for rent aluminium) for den specifikke smeltevarme [3].

For at supplere litteraturstudiet er der udført testmålinger for at kortlægge praktiske aspekter af de termofysiske egenskaber. Som det fremgår af ovenstående diskussion, er den eutektiske legering 88Al-12Si en oplagt kandidat som lagermedium i et termisk højt-temperaturrenergilager. Den er derfor blevet udvalgt til testmålingerne.

Tabel 8.1: Indholdet (jf. datablad) af forskellige stoffer i den studerede faseskiftende legering: Al-Si12 / EN AC-4220

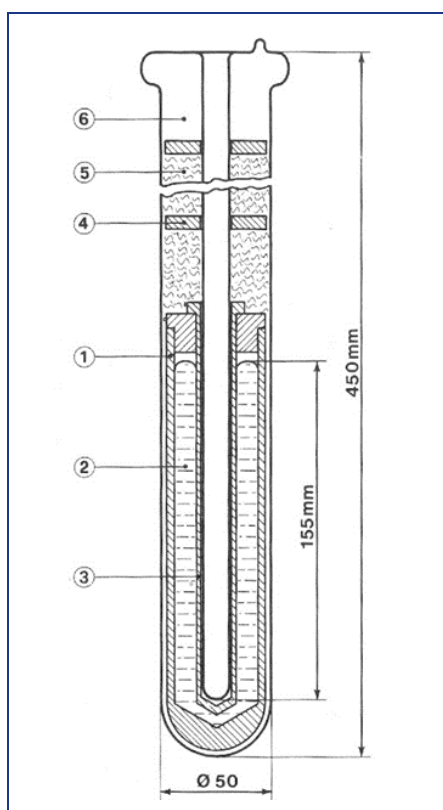
<i>Grundstof</i>	<i>Nominelt indhold, vægt-% (tilladt interval)</i>
<i>Al</i>	87,75 (balance)
<i>Cu</i>	0,009 (0 - 0,05)
<i>Fe</i>	0,37 (0 - 0,55)
<i>Mn</i>	0,021 (0 - 0,35)
<i>Si</i>	11,8 (10,50 - 13,50)
<i>Ti</i>	0,025 (0 - 0,15)
<i>Zn</i>	0,024 (0 - 0,10)
<i>Andre</i>	(0 - 0,015)



Figur 8.1: Foto af testovn med smeltecellen. I midten ses et kvartsrør med termoføler og tilslutning til argon-beskyttelsesgas. Selve smeltecellen med det faseskiftende materiale (AlSi12) er ikke synlig, men vist i Figur 8.3.

En vigtig forskel mellem typiske laboratoriemålinger og storskalaenergilagring ligger i renheden af de materialer, der studeres. Materialeforbruget til laboratoriemålinger er typisk meget begrænset, og derfor er det muligt at anvende metallegeringer af høj renhed. Derimod vil det typisk være nødvendigt at anvende industrielle legeringer til et egentligt energilager for at holde omkostningerne nede. For at skabe bedre sammenlignelighed er der derfor i forsøgene, som beskrives her, anvendt en almindelig støbelegering. Indholdet af blandingen er beskrevet i Tabel 8.1.

Princippet bag testforsøgene er at udsætte den studerede prøve af AlSi12 (= 88Al-12Si) for gentagne opvarmninger og afkølinger, således at prøven skiftevis størkner og smelter. Under processen måles temperaturen i prøven samt den tilførte varmeeffekt. Herved er det muligt at se, om der sker ændringer i legeringen.



Figur 8.2: Principskitse for opbygningen af smeltecelle. Se tekst. Tallene angiver følgende: 1) Grafitdigel, 2) metal, 3) kvartsbrønd til termoføler, 4) varmeskjold af grafit, 5) isolerende kvartsuld, 6) argonbeskyttelsesgas. De angivne mål er omtrentlige.



Figur 8.3: Digel med AlSi12 og omsluttende kvartsrør.

Det skal nævnes, at der til forsøgene er anvendt pulver. Dette viste sig at være u hensigtsmæssigt. For at undgå at prøvematerialet reagerede med luftens ilt, var det nødvendigt at pumpe luften omkring prøven væk og erstatte den med beskyttelsesgas (argon), inden opvarmningen blev påbegyndt. I praksis viste det sig umuligt at pumpe luften væk fra pulveret – trods stor forsigtighed – uden at pulveret blev spredt. Under den efterfølgende

opvarmning reagerede det spredte pulver med det indesluttende kvartsrør (se nedenfor), hvorfor røret blev ødelagt og måtte udskiftes.

8.1.1. Set-up til test af legeringer

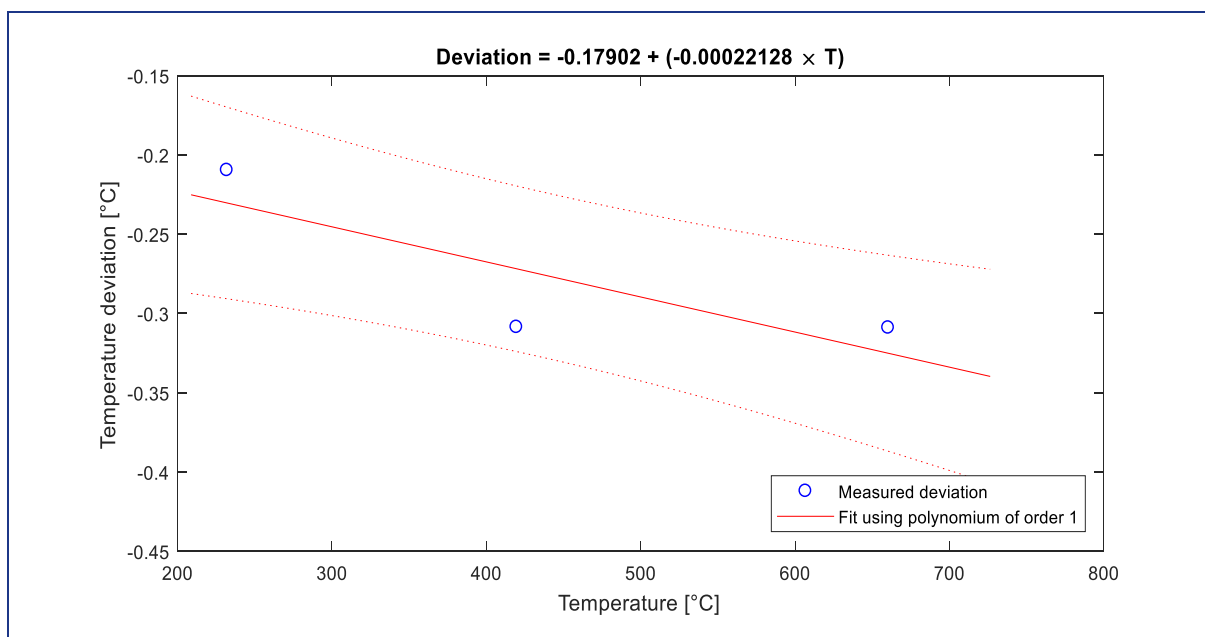
Testopstillingen er vist i Figur 8.1, Figur 8.2 [22] og Figur 8.3. I forsøget er der således anvendt 293 g AlSi12, som er indesluttet i en digel af højdensitetsgrafit. Digen er placeret i et kvartsrør, der er lukket med en lufttæt flange i toppen. For at undgå oxidering af det faseskiftende materiale er kvartsrøret inden opvarmning evakueret for luft og fyldt med en inert beskyttelsesgas (argon). Et kvartsrør i midten af opstillingen anvendes til at måle det faseskiftende materiales centertemperatur.

8.1.2. Kalibrering af termoelement

Temperaturen midt i smeltecellen måles med et termoelement type S. Termospænding fra termoelementet er målt og konverteret til temperatur med en *Fluke 1586A Super-DAQ Precision Temperature Scanner*. Kalibreringen af termoelementet er foretaget i tre temperaturfikspunkter:

- 1) Tins størkningspunkt (231,928 °C)
- 2) Zinks størkningspunkt (419,527 °C)
- 3) Aluminiums størkningspunkt (660,323 °C).

Temperaturen er udregnet fra den målte termospænding, og derefter er afvigelsen til fikspunkterne beregnet, se [23]. Kalibreringsresultaterne er vist i Figur 8.4. Resultaterne senere i rapporten er alle korrigeret for den observerede afvigelse. I [Tabel 8.2](#) er der udarbejdet et usikkerhedsbudget for termoelementet. Det ses, at den ekspanderede usikkerhed ($k = 2$) er 0,37 °C.



Figur 8.4: Kalibreringsdata for det anvendte referencetermoelement. Grafen viser temperaturafvigelsen som funktion af temperaturen. Blå cirkler: Kalibreringsdata; Rød fuldtotrukken linje: Anvendt fit; Røde stiplede linjer: Standardusikkerhed af fit.

Tabel 8.2: Usikkerhedsbudget for det termoelement, som er placeret midt i den faseskiftende AlSi12-legering. Alle usikkerhedsbidrag er angivet i °C. Som det kan ses, er den totale ekspanderede usikkerhed 0,37 grader celsius (angivet for $k = 2$, svarende til et konfidensinterval på ca. 95 %).

	Bidrag (°C)	Fordeling	Divisor	<i>u</i>
<i>Drift</i>	0,1000	uniform	1,73	0,058
<i>Kalibrering</i>	0,3000	normal	3,46	0,087
<i>Hysteres og inhomogenitet</i>	0,2000	uniform	3,46	0,058
<i>Inverse IEC584 omregning</i>	0,0001	normal	1,00	0,000
<i>Regression</i>	0,0676	normal	1,00	0,068
<i>Nulpunktskompensation</i>	0,25	normal	2,00	0,125
Samlet standardusikkerhed				0,185
Ekspanderet usikkerhed				0,37

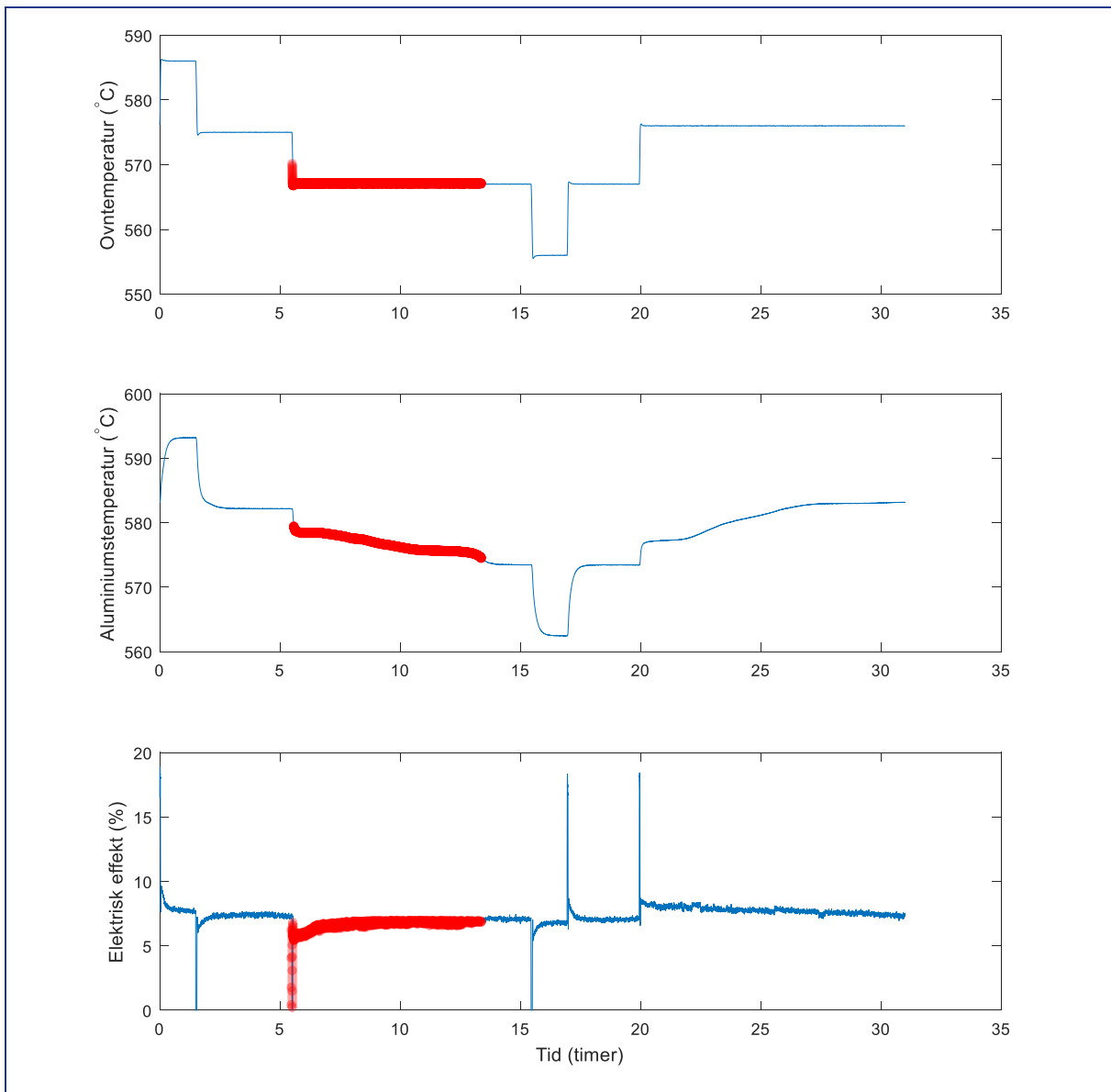
8.1.3. Målesekvenser

Målingerne er udført ved at styre testovnens temperatur omkring smeltepunktet af den faseskiftende AlSi12-legering (ca. 576 °C). Under målingerne er der foruden ovnens temperatur ("set point" samt "control value") registreret ovnens elektriske varmeeffekt (målt i procent af maks.) og temperaturen i det faseskiftende AlSi12. De nævnte parametre er logget med et tidsinterval på ca. 5 sekunder.

En typisk temperaturekvens er vist i Figur 8.5 og består af følgende faser:

1. Ekstraopvarmning, $T_{ovn} = 586\text{ °C}$ (+11 °C ift. "Stabilisering i flydende fase" (punkt 2.)), 0 – 1,5 timer)
2. Stabilisering i flydende fase, $T_{ovn} = 575\text{ °C}$ (1,5 – 5 timer)
3. Størkning, $T_{ovn} = 567\text{ °C}$ (5 – 15 timer)
4. Ekstraafkøling, $T_{ovn} = 556\text{ °C}$ (-11 °C ift. "Stabilisering i fast fase" (punkt 5.)), 15 – 16,5 timer)
5. Stabilisering i fast fase, $T_{ovn} = 567\text{ °C}$ (16,5 – 20 timer)
6. Smeltning, $T_{ovn} = 576\text{ °C}$ (20 – 30 timer).

Størkningsfasen er markeret med rødt i figuren. Der er i alt foretaget 111 tilsvarende målinger. Desuden er der foretaget et antal målinger med forskellige andre temperaturekvenser.



Figur 8.5: En typisk målecyklus på ca. 30 timer med størkning (5 – 14 timer, markeret med rødt) efterfulgt af smeltning (20 – 30 timer). Øverst: ovntemperaturen (set point); midt: den målte temperatur i det faseskiftende aluminium; nederst: ovnsens elektriske varmeeffekt.

8.1.4. Termofysisk beskrivelse

Det er naturligt at definere kapaciteten af et faseskiftende lager som den energi, der kan frigives i forbindelse med størkning. Idet størkning og fyldning i praksis er forbundet med en temperaturændring, inkluderes også et bidrag fra sensibel varme – dvs. kapaciteten bliver:

$$K_{absolut} = C(s) \cdot (T_{MP} - T_0) + C(l) \cdot (T_1 - T_{MP}) + L_f \cdot m_{PCM}. \quad (5)$$

Her er $C(s)$ og $C(l)$ varmekapaciteten af lageret i hhv. fast og flydende tilstand, T_{MP} er smeltepunktet, T_0 og T_1 definerer de temperaturer, hvor lageret er hhv. tomt og fuldt, L_f er den specifikke smeltevarme, og m_{PCM} er massen af det faseskiftende materiale. Det gælder selvfølgelig, at $T_0 < T_{MP}$ og $T_1 > T_{MP}$.

Fyldningsgraden afspejler, hvor meget energi der er lagret i forhold til kapaciteten, og kan derfor angives ved:

$$F = \frac{C(s) \cdot (T - T_0) + X_{MF} \cdot L_f \cdot m_{PCM}}{C(s) \cdot (T_{MP} - T_0) + C(l) \cdot (T_1 - T_{MP}) + L_f \cdot m_{PCM}} \cdot 100 \%, \quad (6)$$

hvor X_{MF} angiver den brøkdelt af lageret, som er smeltet, og $T \leq T_{MP}$. Hvis $T > T_{MP}$, er det tilsvarende resultat:

$$F = \frac{C(l) \cdot (T - T_{MP}) + C(s) \cdot (T_{MP} - T_0) + X_{MF} \cdot L_f \cdot m_{PCM}}{C(s) \cdot (T_{MP} - T_0) + C(l) \cdot (T_1 - T_{MP}) + L_f \cdot m_{PCM}} \cdot 100 \%. \quad (7)$$

Dette svarer til, at lageret er tomt ($F = 0 \%$), når temperaturen er T_0 , og det faseskiftende materiale er på fast form. Lageret er fyldt ($F = 100 \%$), når temperaturen er T_1 , og det faseskiftende materiale er på flydende form¹.

Fyldningsgraden ("lagertilstanden") kan bestemmes på flere forskellige måder som skitseret tidligere. En oplagt metode er at holde regnskab på tilført og afgivet energi ved at måle den tilførte nettoeffekt, P_{netto} . Ved at udnytte dette og definitionen i ligning (711) fås:

$$F = \frac{\int_{t_0}^t P_{netto} dt}{C(s) \cdot (T_{MP} - T_0) + C(l) \cdot (T_1 - T_{MP}) + L_f \cdot m_{PCM}} \cdot 100 \% + F_0. \quad (8)$$

Bemærk, at konstanten F_0 er inkluderet. Det er nemlig nødvendigt at have et veldefineret startpunkt. I integralet angiver t_0 tiden, hvor lagerets fyldningsgrad er F_0 . F.eks. er $F_0 = 0$, hvis lageret er tomt, dvs. $T = T_0$ til $t = t_0$.

Den mest robuste procedure til at opnå et veldefineret startpunkt er følgende: Først stabiliseres lageret ved en bestemt temperatur, der er klart over eller under smeltepunktet, så lagerets fasetilstand (fast eller flydende) er veldefineret. Derefter registreres lagerets temperatur, og fyldningsgraden F_0 bestemmes med ligning (7).

¹ Bemærk, at $F > 100 \%$ opnås for $T > T_1$ og tilsvarende $F < 0 \%$ for $T < T_0$.

I dette studerede tilfælde bestemmes den tilførte termiske effekt mest præcist ved at måle temperaturgradienten mellem ovn (T_{ovn}) og det faseskiftende AlSi12 (T):

$$P_{netto} = \frac{dQ}{dt} = k \cdot \Delta T = k \cdot (T_{ovn} - T + \Delta T_{offset}). \quad (9)$$

Her er proportionalitetskonstanterne k og offsetet ΔT_{offset} tilføjet, hvor sidstnævnte bl.a. er et udtryk for varmetab til omgivelserne og kalibrering. Begge kan i praksis let bestemmes ud fra målingerne.

Fyldningsgraden kan nu bestemmes direkte ud fra målingerne som:

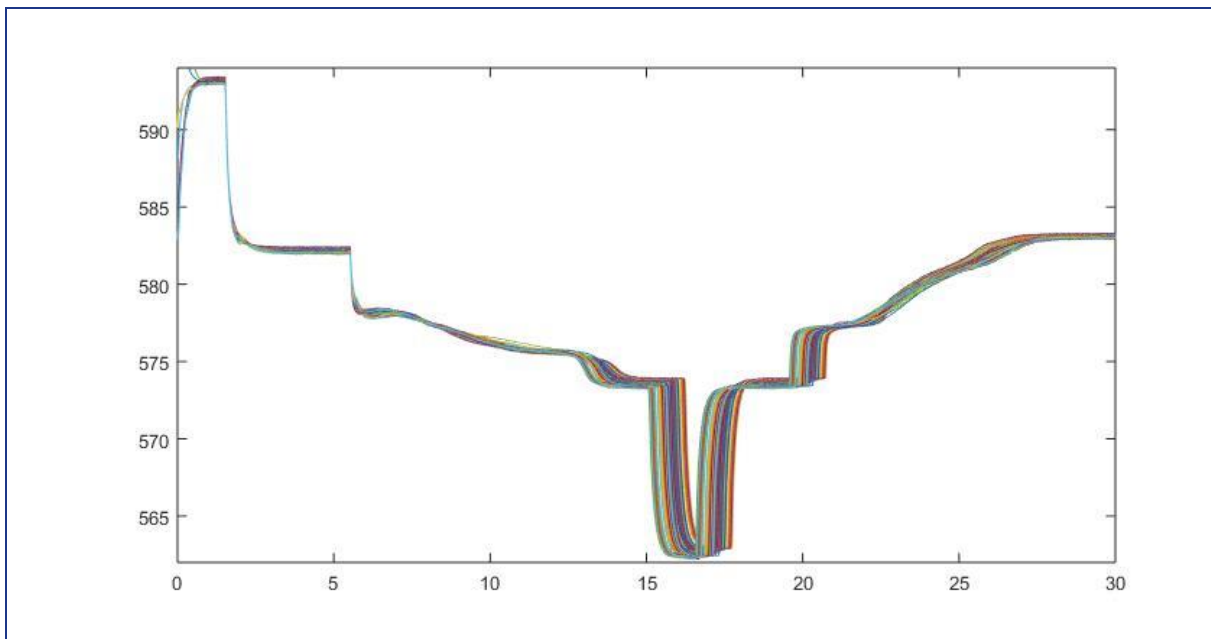
$$F = \frac{k \cdot \int_{t_0}^t \Delta T dt}{C(s) \cdot (T_{MP} - T_0) + C(l) \cdot (T_1 - T_{MP}) + L_f \cdot m_{PCM}} \cdot 100 \% + F_0. \quad (10)$$

Hvis temperaturerne er tæt på smeltepunktet, vil langt den største del af den lagrede energi skyldes smeltevarmen, hvorimod der kan ses bort fra bidraget, der vedrører varmekapaciteten (sensibel varme). Det gælder derfor, at $F \approx X_{MF}$, altså at fyldningsgraden er lig med den brøkdel af det faseskiftende materiale, som er på smeltet form. Derfor kan X_{MF} bestemmes med god nøjagtighed ud fra ligning (10):

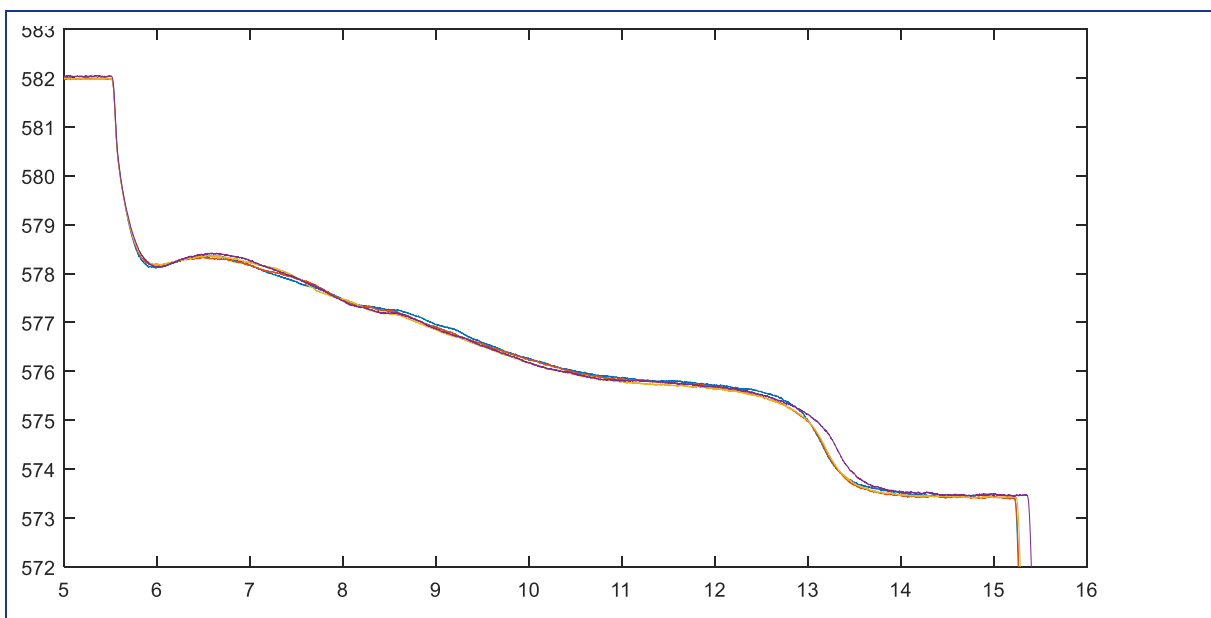
$$X_{MF} = \frac{X_{MF} \cdot L_f \cdot m_{PCM}}{L_f \cdot m_{PCM}} \approx F = \frac{k \cdot \int_{t_0}^t \Delta T dt}{C(s) \cdot (T_{MP} - T_0) + C(l) \cdot (T_1 - T_{MP}) + L_f \cdot m_{PCM}}. \quad (11)$$

8.1.5. Resultater af tests

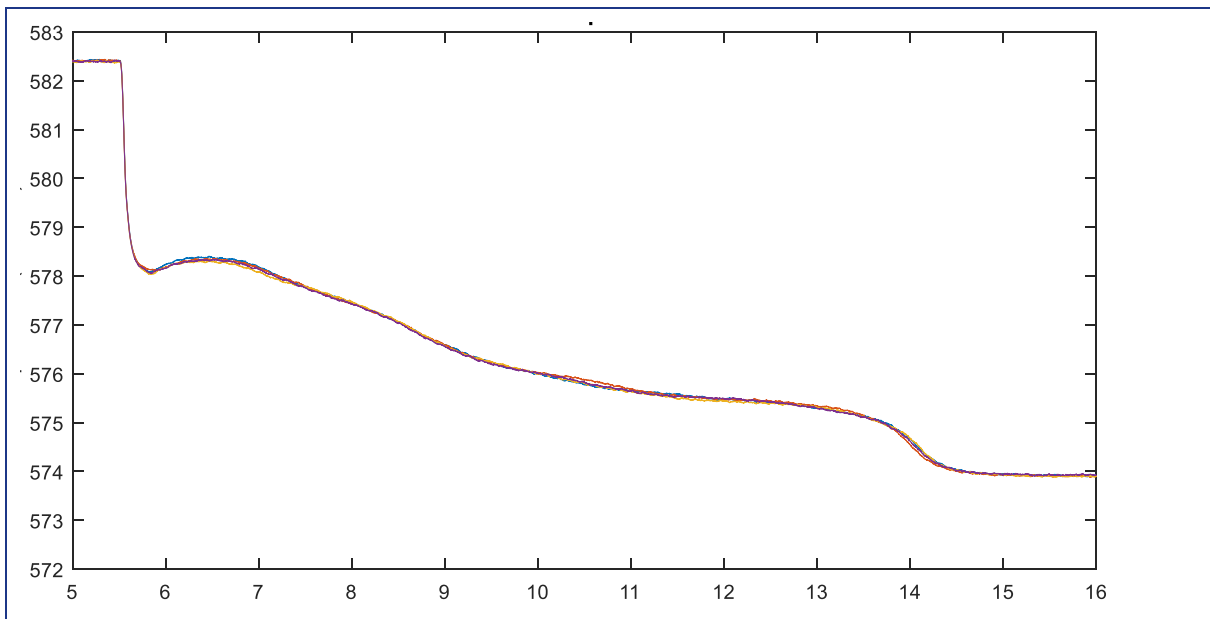
Der er foretaget over hundrede størkninger og smeltninger, og de vigtigste resultater er opsummeret i det følgende. Figur 8.6 viser de 111 måleserier, som er foretaget efter standardtemperatursekvensen beskrevet i afsnit 8.1.3. Til sammenligning viser Figur 8.7 de fire første måleserier og Figur 8.8 de fire sidste. En umiddelbar betragtning af de plottede data viser, at kurverne overordnet set følger samme forløb. Der er derimod nogle mindre variationer mellem de forskellige kurver på detaljeniveau. Men som det kan ses i det følgende, skyldes disse hovedsageligt ovns temperaturstyring. Den umiddelbare konklusion er derfor, at den studerede AlSi12-legering er termokemisk stabil og dermed velegnet til anvendelse som lagermedium i et faseskiftende højtemperaturlager.



Figur 8.6: Måling af temperaturen i midten af diglen (i °C) som funktion af tiden (i timer). Figuren viser samtlige 111 målinger foretaget efter standardtemperaturrekvensen beskrevet i afsnit 88.1.3.



Figur 8.7: Måling af centertemperaturen i midten af diglen med aluminium som funktion af tiden. Figuren viser resultatet af de fire første størkninger. Hele temperaturrekvensen for målingen er vist i Figur 8.5. Underafkøling ses ved størkningens start (ca. seks timer). Størkningen er fuldt gennemført omkring 13 – 14 timer efter start, og der ses en lille forskel i størkningstiden for de forskellige kurver.

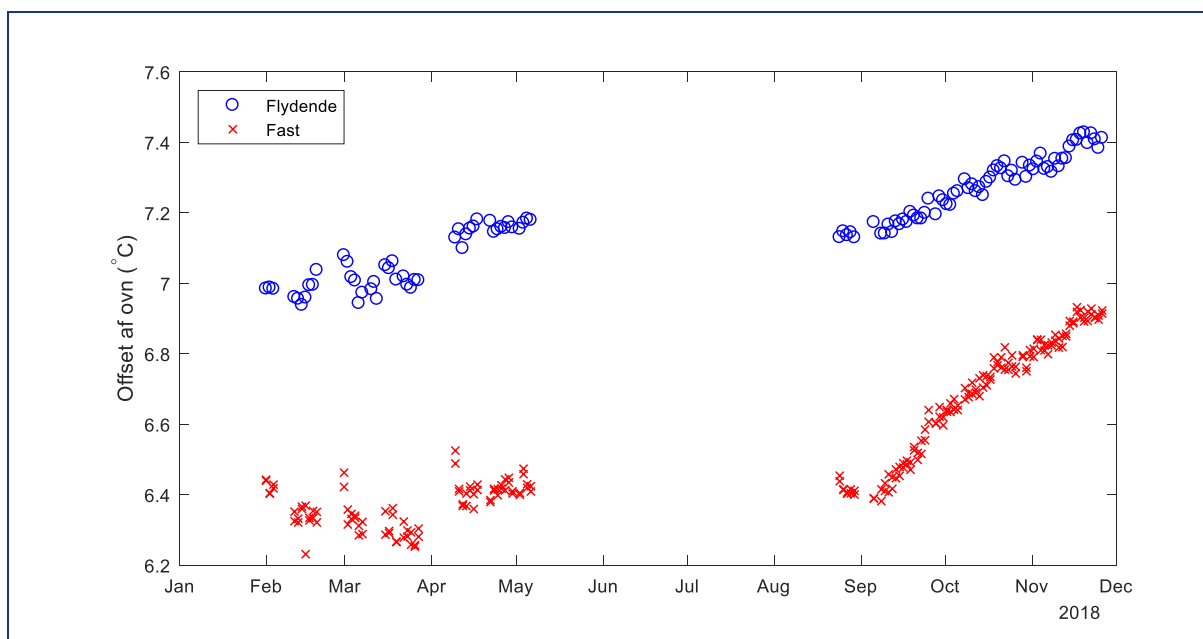


Figur 8.8: Tilsvarende Figur 8.7, men for de fire sidste størkninger.

I det følgende vil kurverne i Figur 8.6 blive analyseret i detalje, og parametre som størkningstid, underafkøling, størkningspunkt og hældning af smeltekurve undersøges i detalje.

8.1.5.1. Størkningstid

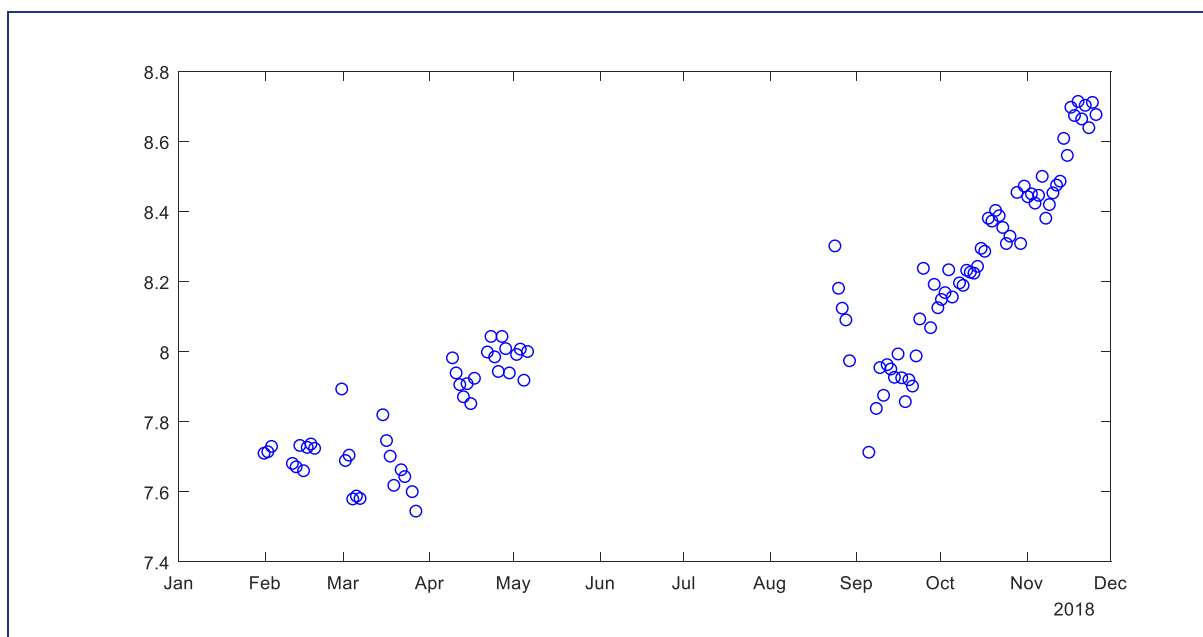
Som eksempel på primære måleresultater viser Figur 8.7 temperaturforløbet af de fire første størkninger. Størkningen påbegyndes efter ca. 5,5 timer, ved at ovntemperaturen sænkes brat (se Figur 8.5). Som resultat ses først en relativt hurtig afkøling – svarende til afgivelse af sensibel varme. Derefter underafkøler aluminium ved ca. 6,0 timer, hvorefter størkningen begynder. Under selve størkningsprocessen ændres temperaturen kun lidt og langsomt, idet den aftager gradvist. Afslutningen af størkningsprocessen markeres tydeligt af et hurtigt fald i temperaturen.



Figur 8.9: Forskel mellem den målte temperatur i det faseskiftende materiale og ovnsens "setpoint" under stabile forhold (dvs. $T_{AlSi12} - T_{ovn}$) som funktion af måletidspunktet. Den observerede tidlige udvikling skyldes formentlig en langsom ændring i egenskaberne af det termoelement, som styrer ovnen.

Det er interessant at bemærke, at der er en lille forskel i størkningstiden, som giver sig til udtryk ved, at overgangen fra størkning til afkøling (efter ca. 13 – 14 timer) er forskudt. Dette kunne umiddelbart tyde på, at der er sket nogle kemiske forandringer i den faseskiftende AlSi12-legering, men en nærmere analyse (se nedenfor) viser, at det snarere kan sammenkobles med ovnsens styring. Til sammenligning er de sidste fire størkninger (ud af 111) vist i Figur 8.8, og som det kan ses, er der ingen betydelig forskel mellem disse.

For at analysere ovnsens styring er forskellen mellem ovnsens egen temperaturmåling og den kalibrerede temperaturmåling foretaget midt i diglen blevet sammenlignet under stabile forhold – dvs. i slutningen af de stabiliseringsfaser, som er inkluderet i målesekvenserne (se afsnit 8.1.3). Resultatet af denne analyse er vist i Figur 8.9, og ud fra de viste data kan der drages flere konklusioner. For det første er der en betydelig forskel ("offset") på 6 – 7 grader celsius mellem referencetemperaturen målt i diglen og den temperaturmåling, der er foretaget med ovnsens eget termoelement. For det andet er denne forskel afhængig af tilstandsformen af den faseskiftende AlSi12-legering. For det tredje ses det, at forskellen er tidsafhængig. De to første aspekter er uden betydning for analysen, men dette er ikke tilfældet med det tredje. I særdeleshed vil den betydelige stigning, der ses for det faste stof (de røde x'er i figuren), betyde, at ovnsens temperatur (for samme indstilling) langsomt vil stige og dermed nærme sig størkningspunktet med det resultat, at temperaturgradienten mellem ovn og digel aftager. De heraf forventede konsekvenser er, at den termiske effekt tilført diglen vil aftage, og dermed vil størkningstiden vokse, hvilket også er tilfældet (se nedenfor).



Figur 8.10: Størkningstiden i timer for 111 størkningssekvenser vist som funktion af datoen for målingens udførelse.

Størkningstiden for samtlige 111 målinger er vist i Figur 8.10. Størkningstiden er som nævnt afhængig af ovnens temperatur og af den faseskiftende legerings egenskaber. Den observerede ændring i størkningstiden kan som diskuteret ovenfor kobles til den langsomme ændring af ovnens temperatur vist i Figur 8.9. Der er med andre ord ingen tydelige tegn på materialekemiske ændringer i den faseskiftende legering.

8.1.5.2. Smeltet brøkdelt af materiale

For at gå mere i dybden med karakteriseringen af størknings- og smeltekurver er det nødvendigt at bestemme, hvor stor en del af det faseskiftende materiale der er på hhv. fast og flydende tilstandsform. Til dette formål anvendes metodikken angivet i afsnit 8.1.3. Specielt skal det nævnes, at ligning (11) anvendes til at beregne den smeltede (dvs. flydende) brøkdelt af det faseskiftende materiale. Analysen foregår i følgende trin:

1. Først beregnes lagerets kapacitet, $K_{absolut}$, ved brug af ligning (5) og de termofysiske parametre i Tabel 8.3. Temperaturparametrene T_0 (svarende til "tomt" energilager) og T_1 ("fuldt" lager) er valgt som smeltetemperatur ± 3 K:
 - a. Tomt lager: $T_0 = 576 - 3 = 573$ °C
 - b. Fuldt lager: $T_0 = 576 + 3 = 579$ °C.
2. ΔT_{offset} bestemmes ud fra målinger, hvor temperaturen er holdt konstant over en længere periode.
3. Proportionalitetskonstant k beregnes ved at studere energibalancen under en tømning af lageret. Nærmere bestemt anvendes ligning (7) til at beregne fyldningsgraden F før og efter fyldningerne, og derefter isoleres k ved omskrivning af ligning (10).
4. Det er nu muligt at beregne størrelsen af den smeltede brøkdelt af faseskiftende AlSi12, idet approksimation $F \approx X_{MF}$ benyttes, jf. ligning (11).

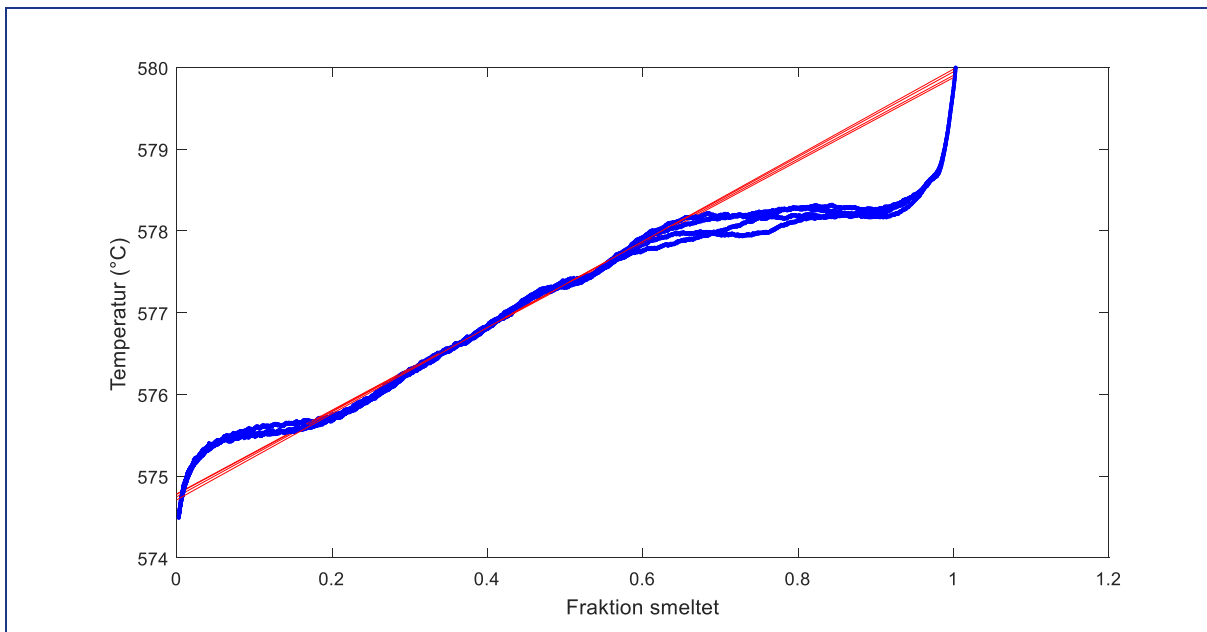
For alle 111 størkningssekvenser er ovennævnte metode blevet anvendt til at beregne brøkdelen af smeltet AlSi12 som funktion af tiden. Det er derfor muligt at tegne grafer, som viser temperaturen versus størrelsen af denne brøkdelen. Som et konkret eksempel er dette vist for de fire første målesekvenser i Figur 8.11.

Tabel 8.3: Termofysiske egenskaber for AlSi12. Se [1], [9].

Egenskab	Enhed	Værdi
Specifik varmekapacitet, fast: $C(s)$	J/(g·K)	1,038
Specifik varmekapacitet, flydende: $C(l)$	J/(g·K)	1,741
Smeltetemperatur:	°C	576
Specifik smeltevarme, L_f :	J/g	560
Densitet:	g/cm ³	2,70
Varmedningsevne:	W/(m·K)	160

Tilnærmelsen i punkt 4. svarer til, at der ses bort fra den sensible varme ift. smeltevarmen. Størrelsen af den tilsvarende fejl kan beregnes som:

$$\frac{C(s) \cdot (T_{MP} - T_0) + C(l) \cdot (T_1 - T_{MP})}{C(s) \cdot (T_{MP} - T_0) + C(l) \cdot (T_1 - T_{MP}) + L_f \cdot m_{PCM}} = 0,015. \quad (12)$$



Figur 8.11: Forløbet af størkningskurverne fra Figur 8.7 omskrevet til at vise temperaturen som funktion af størrelsen af den smeltede brøkdelen af faseskiftende AlSi12. Blå kurver: målte data; Røde linjer: lineær regression. Effekten af underafkøling er tydeligt synlig til højre. "Bumpet" i de blå kurver til venstre (ved $X_{MF} \approx 0,1$) skyldes en unøjagtighed i analysemetoden. Se tekst.

Fejlen bliver altså kun 1,5 %, hvilket er uden betydning i nærværende sammenhæng. En større fejl opstår, fordi antagelsen i ligning (9), om at den tilførte termiske effekt er proportional med temperaturgradienten, kun er approksimativ korrekt for det samlede system. Især skal det bemærkes, at der, som det kan ses i Figur 8.11, opstår et mindre bump omkring $X_{MF} \approx 0,1$. En tilsvarende fejl (med modsat fortegn) forventes omkring begyndelsen af størkningen, men kan ikke observeres pga. underafkølingen.

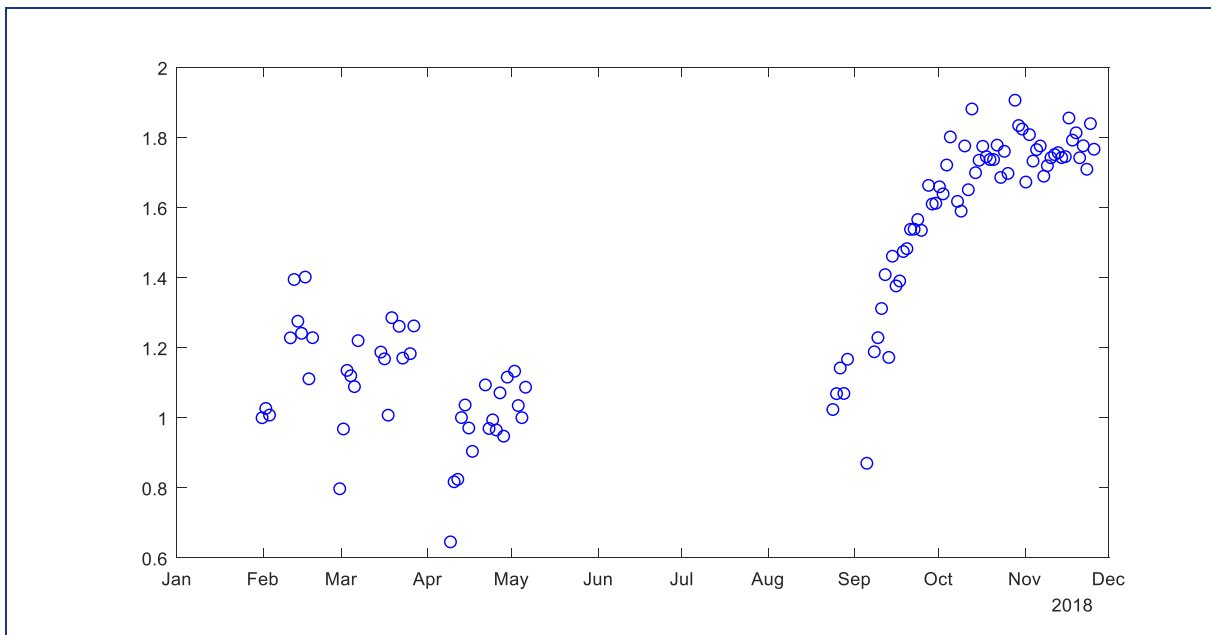
8.1.5.3. Analyse af underafkøling mv.

I ovenstående afsnit er det beregnet, hvor stor en del af det faseskiftende AlSi12 der er smeltet. Beregningen gør det relativt ligetil at foretage en nærmere undersøgelse af underkøling mv.

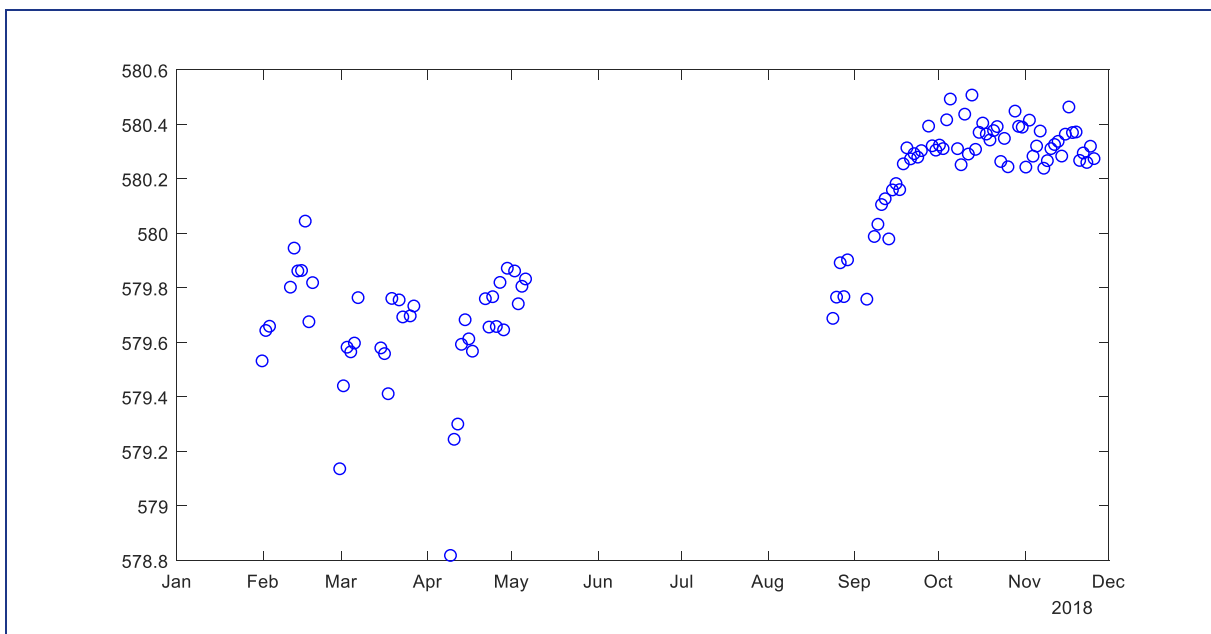
Der er derfor foretaget en lineær regression af temperaturen under størkning som funktion af brøkdelen af smeltet AlSi12 – som vist i Figur 8.11 for de fire første målesekvenser. Regressionen er kun baseret på data i området $0,3 < X_{MF} < 0,6$ – svarende til 30 – 60 % smeltet AlSi12 (den midterste, flade del af kurverne).

Underafkølingen er bestemt som den største afstand mellem den lineære regression og målingerne. Denne metode er valgt for at have et klart og let bestemmeligt kvantitativt mål for underafkølingen. Resultaterne for alle 111 størkningssekvenser er vist i Figur 8.12.

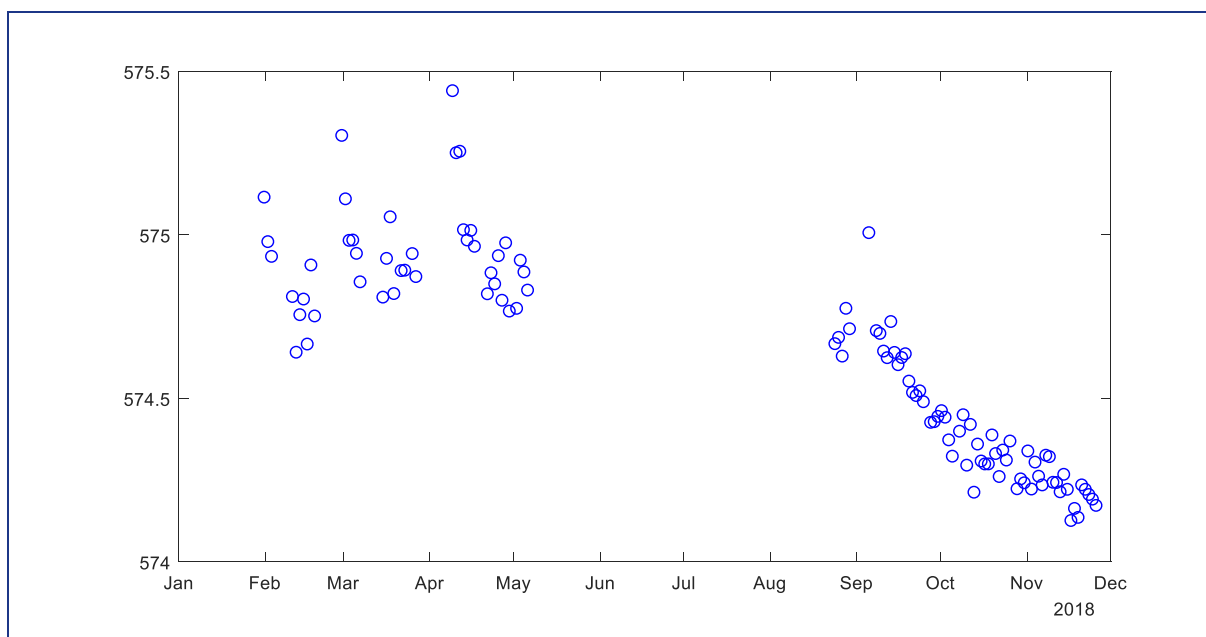
Der kan umiddelbart foretages to interessante observationer ud fra de viste data. For det første ses en betydelig variation i underafkølingen mellem de forskellige målinger – til tider endda inden for et relativt kort tidsinterval. Der vil derfor kunne forventes en vis spredning i størrelsen af underafkøling mellem de individuelle målesekvenser for et energilager. For det andet kan der ses en betydelig stigning i underafkølingen fra august til december (2018). Ved at sammenligne med Figur 8.9 kan det ses, at styringen af ovnen viser samme tendens. Denne observerede stigning kan således måske kobles til styringen af ovnen, men det er også muligt, at der sker en opkoncentrering af urenhederne (f.eks. i overfladelaget), således at renhedsgraden af den faseskiftende AlSi12-legering øjes.



Figur 8.12: Underafkølingen (i grader celsius) som funktion af dato for alle 111 målesekvenser.



Figur 8.13: Soliduspunktet – dvs. den temperatur, hvor størkningen påbegyndes. Den er bestemt som skæringen mellem den lineære regression (rød linje i Figur 8.11) og $X_{MF} = 1$.



Figur 8.14: Den temperatur, hvor størkningen er afsluttet. Den er bestemt som skæringen mellem den lineære regression (rød linje i Figur 8.11) og $X_{MF} = 0$.

Start- og sluttemperaturen for størkningsprocessen er vist i hhv. Figur 8.14 og Figur 8.13. Det kan observeres, at størkningen typisk starter omkring 580 °C og er afsluttet omkring 575 °C. Også her kan ændringen i ovnsens styring observeres.

8.1.6. Energitæthed

Som det fremgår af ovenstående, bestemmes energitætheden af et faseskiftende lager hovedsageligt af den specifikke smeltevarme, L_f . Det er muligt at give et estimat på størrelsen af sidstnævnte parameter ud fra de udførte målinger. Metoden går kort fortalt ud på at holde øje med energiregnskabet under størkninger og smeltninger. Hertil kræves bl.a. 1) måling af temperaturen af AlSi12-legeringen, 2) måling af den tilførte effekt til ovn samt 3) en bestemmelse af energitabet til omgivelserne. De fleste detaljer omkring bestemmelsen er rapporteret tidligere [22], og det blev bestemt, at smeltevarmen for det faseskiftende AlSi12 var:

$$b = 12700 \pm 190 \% \cdot s. \quad (13)$$

Her er der anvendt en unormal måleenhed – nærmere betegnet som (procent af ovns maksimale effekt) \times (sekund). Ifølge ovnsens manual er den maksimale effekt $P_{max} = 2 \text{ kW}$, og massen af den undersøgte AlSi12-legering er $m = 293 \text{ g}$. Idet $L_f \cdot m = P_{max} \cdot b/100 \%$, bliver estimatet af den specifikke smeltevarme:

$$L_f = \frac{b}{100 \%} \cdot P_{max} \cdot \frac{1}{m} = \frac{12700 \% \cdot s}{100 \%} \cdot 2000 \text{ J/s} \cdot \frac{1}{293 \text{ g}} = 867 \text{ J/g}. \quad (14)$$

Der er kun tale om et relativt groft skøn, og bestemmelsen bedømmes derfor til at være i overensstemmelse med værdien angivet i Tabel 8.3, $L_f = 560 \text{ J/g}$.

8.1.7. Konklusion på testmålinger

Der er foretaget måling og analyse af over hundrede størkninger og smeltninger af en digel med faseskiftende AlSi12. Formålet med testarbejdet var at afdække, om det undersøgte materiale var velegnet som lagermedium i et faseskiftende højtemperaturlager.

Målingerne er styret efter en fast temperaturrekvens. Under målingerne er temperatur af testovn og digel med faseskiftende AlSi12 samt tilført effekt registreret. Analysen har undersøgt parametre såsom størkningstid, underafkøling, størkningspunkt og hældning af smeltekurve.

Konklusionen er, at alle smelte- og størkningskurverne overordnet set følger samme forløb, og der er kun mindre variationer på detaljeniveau. Det kan derfor sluttet, at der ikke er nogen tegn på, at der har fundet betydelige materialekemiske ændringer sted, og de termofysiske egenskaber er således uændrede. Det betyder, at den studerede AlSi12-legering er velegnet som lagermedium i et faseskiftende højtemperaturlager.

Litteraturliste

- [1] M. M. Kenisarin, "High-temperature phase change materials for thermal energy storage," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 14, no. 3, pp. 955–970, 2010.
- [2] S. Khare, M. Dell'Amico, C. Knight, and S. McGarry, "Selection of materials for high temperature latent heat energy storage," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 107, pp. 20–27, 2012.
- [3] J. P. Kotzé, T. W. von Backström, and P. J. Erens, "High Temperature Thermal Energy Storage Utilizing Metallic Phase Change Materials and Metallic Heat Transfer Fluids," *J. Sol. Energy Eng.*, vol. 135, no. 3, p. 035001, 2013.
- [4] F. Li, Y. J. Hu, and R. Y. Zhang, "The Influence of Heating-Cooling Cycles on the Thermal Storage Performances of Al-17 Wt.% Si Alloy," *Adv. Mater. Res.*, vol. 239–242, pp. 2248–2251, 2011.
- [5] J. P. Kotzé, T. W. von Backström, and P. J. Erens, "Simulation and Testing of a Latent Heat Thermal Energy Storage Unit with Metallic Phase Change Material," *Energy Procedia*, vol. 49, pp. 860–869, 2014.
- [6] S. A. Mohamed *et al.*, *A review on current status and challenges of inorganic phase change materials for thermal energy storage systems*, vol. 70. Pergamon, 2017, pp. 1072–1089.
- [7] T. Nomura, C. Zhu, N. Sheng, G. Saito, and T. Akiyama, "Microencapsulation of Metal-based Phase Change Material for High-temperature Thermal Energy Storage," *Sci. Rep.*, vol. 5, no. 1, p. 9117, 2015.
- [8] J. Q. Sun, R. Y. Zhang, Z. P. Liu, and G. H. Lu, "Thermal reliability test of Al-34%Mg-6%Zn alloy as latent heat storage material and corrosion of metal with respect to thermal cycling," *Energy Convers. Manag.*, vol. 48, no. 2, pp. 619–624, 2007.
- [9] X. Wang, J. Liu, Y. Zhang, H. Di, and Y. Jiang, "Experimental research on a kind of novel high temperature phase change storage heater," *Energy Convers. Manag.*, vol. 47, no. 15–16, pp. 2211–2222, Sep. 2006.
- [10] K. M. Zimnik, "Interface of Steel Inserts in Al-Si Alloy Castings," Technische Universität Wien, 2011.
- [11] V. Aga, E. Conte, R. Carroni, B. Burcker, and M. Ramond, "Supercritical CO₂-Based Heat Pump Cycle for Electrical Energy Storage for Utility Scale Dispatchable Renewable Energy Power Plants," in *The 5th International Supercritical CO₂ Power Cycles Symposium*, 2016.
- [12] B. Elmegaard and N. Houbak, "Simulation of the Avedøreværket Unit 1 Cogeneration Plant with DNA," in *Proceedings of The 16th International Conference on Efficiency, Cost, Optimization, Simulation, and Environmental Impact of Energy Systems (ECOS 2003)*, 2003.
- [13] Energistyrelsen, "Energistatistik 2017," København, 2017.
- [14] Aalborg CSP, "Header-and-coil technology celebrates 10 years leakage-free operation with Aalborg CSP heat exchangers." .
- [15] J. O. Foust, *Sodium-NaK engineering handbook*. New York: Gordon and Breach, 1972.

- [16] P. Kotze, Johannes, T. W. von Backstrom, and P. J. Erens, "NaK as a primary heat transfer fluid in thermal solar power installations," *Proc. South. African Sol. Energy Conf. SASEC, 21-23 May*, pp. 1-9, 2012.
- [17] T. Wetzel *et al.*, "Liquid metal technology for concentrated solar power systems: Contributions by the German research program," *AIMS Energy*, vol. 2, no. 1, pp. 89-98, 2014.
- [18] R. Fukahori, T. Nomura, C. Zhu, N. Sheng, N. Okinaka, and T. Akiyama, "Thermal analysis of Al-Si alloys as high-temperature phase-change material and their corrosion properties with ceramic materials," *Appl. Energy*, vol. 163, pp. 1-8, 2016.
- [19] Teknologisk Institut (intern rapport), "Bestemmelse af Energiindhold i Højtemperatur Energilagre," 2016.
- [20] Teknologisk Institut (intern rapport), "Lagertilstand," 2017.
- [21] Teknologisk Institut (intern rapport), "Usikkerhed på Lagertilstand," 2019.
- [22] BIPM, "Supplementary information for the international temperature scale of 1990," 1990.
- [23] A. Peruzzi, E. Mendez-Lango, J. Zhang, and M. Kalemci, *Guide to the Realization of the ITS-90*. Bureau International des Poids et Mesures Guide, 2015.