

# Feasibility Study innovative Absorptions-Wärmepump-Prozesse

InnovAP

R. Rieberer, et al.

Berichte aus Energie- und Umweltforschung

# 8/2011

## **Impressum:**

Eigentümer, Herausgeber und Medieninhaber:  
Bundesministerium für Verkehr, Innovation und Technologie  
Radetzkystraße 2, 1030 Wien

Verantwortung und Koordination:  
Abteilung für Energie- und Umwelttechnologien  
Leiter: DI Michael Paula

Liste sowie Downloadmöglichkeit aller Berichte dieser Reihe unter  
<http://www.nachhaltigwirtschaften.at>

# Feasibility Study innovative Absorptions-Wärmepump-Prozesse

InnovAP

Ao. Univ.-Prof. DI Dr.techn. René Rieberer,  
Mag. Oleksandr Kotenko, DI Dr.techn. Harald Moser,  
DI Dr.techn. Andreas Heinz, DI Joachim Kalkgruber  
(Diplomand), DI Stefan Ganster (Diplomand)  
Technische Universität Graz  
Institut für Wärmetechnik

Graz, Juli 2010

**Ein Projektbericht im Rahmen der Programmlinie**



Impulsprogramm Nachhaltig Wirtschaften

Im Auftrag des Bundesministeriums für Verkehr, Innovation und Technologie



## Vorwort

Der vorliegende Bericht dokumentiert die Ergebnisse eines Projekts aus der Programmlinie ENERGIESYSTEME DER ZUKUNFT. Sie wurde 2003 vom Bundesministerium für Verkehr, Innovation und Technologie im Rahmen des Impulsprogramms Nachhaltig Wirtschaften als mehrjährige Forschungs- und Technologieinitiative gestartet. Mit der Programmlinie ENERGIESYSTEME DER ZUKUNFT soll durch Forschung und Technologieentwicklung die Gesamteffizienz von zukünftigen Energiesystemen deutlich verbessert und eine Basis zur verstärkten Nutzung erneuerbarer Energieträger geschaffen werden.

Dank des überdurchschnittlichen Engagements und der großen Kooperationsbereitschaft der beteiligten Forschungseinrichtungen und involvierten Betriebe konnten bereits richtungsweisende und auch international anerkannte Ergebnisse erzielt werden. Die Qualität der erarbeiteten Ergebnisse liegt über den hohen Erwartungen und ist eine gute Grundlage für erfolgreiche Umsetzungsstrategien. Mehrfache Anfragen bezüglich internationaler Kooperationen bestätigen die in ENERGIESYSTEME DER ZUKUNFT verfolgte Strategie.

Ein wichtiges Anliegen des Programms ist, die Projektergebnisse – sei es Grundlagenarbeiten, Konzepte oder Technologieentwicklungen – erfolgreich umzusetzen und zu verbreiten. Dies soll nach Möglichkeit durch konkrete Demonstrationsprojekte unterstützt werden. Deshalb ist es auch ein spezielles Anliegen die aktuellen Ergebnisse der interessierten Fachöffentlichkeit leicht zugänglich zu machen, was durch die Homepage [www.ENERGIESYSTEMEderZukunft.at](http://www.ENERGIESYSTEMEderZukunft.at) und die Schriftenreihe gewährleistet wird.

Dipl. Ing. Michael Paula

Leiter der Abt. Energie- und Umwelttechnologien

Bundesministerium für Verkehr, Innovation und Technologie



# Inhaltsangabe

Kurzfassung .....	6
Abstract .....	7
1 Einleitung .....	8
1.1 Grundlagen Absorptionswärmepumpen .....	9
1.1.1 AWP erster Art: Heizen bzw. Kühlen .....	9
1.1.2 AWP zweiter Art: Wärmetransformator.....	10
1.2 Arbeitsstoffe für Absorptionswärmepumpen.....	11
1.3 Der einstufige Absorptionswärmepumpenprozess mit NH <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O .....	14
1.4 Das Projekt „InnovAP“ .....	19
2 Verwendete Methode und Daten .....	20
2.1 Simulationsumgebung ASPEN Plus.....	20
2.1.1 Stoffwertberechnung für NH <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O in ASPEN Plus .....	20
2.1.2 Vergleich der Siede- und Taukurven .....	21
2.2 Regression von Stoffdaten .....	22
3 Prozessbeschreibung und Thermodynamische Simulation .....	24
3.1 Übersicht untersuchte Prozesse.....	24
3.2 Prozesse mit kondensierenden Hilfsstoffen im Kältemittelkreis .....	24
3.2.1 Kreislauf von Einstein und Szilard .....	24
3.2.2 Kreislauf von Rojey.....	29
3.3 Prozesse mit teilweisen Mischungslücken im Lösungskreis.....	35
3.3.1 Prozess mit Unterer Kritischer Entmischungstemperatur .....	36
3.3.2 Prozess mit Oberer Kritischer Entmischungstemperatur .....	36
3.4 NH <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O AWP-Prozess mit Zusätzen.....	44
3.5 Prozesse mit ionischen Flüssigkeiten.....	52
3.6 Zusammenfassung thermodynamische Simulation .....	53
4 Experimentelle Untersuchungen .....	54
4.1 Ziele der experimentellen Untersuchungen .....	54
4.2 Korrosionstests, Aufbau und Ergebnis .....	55
4.2.1 Spannungsrisskorrosion (SpRK) .....	55

4.2.2	Korrosionsuntersuchungen am Dreistoffgemisch NH <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O/NaOH.....	56
4.2.3	Zusammenfassung .....	58
4.3	AWP-Versuchsstand .....	59
4.3.1	Realisierte Prozessführung.....	59
4.3.2	Komponenten .....	60
4.3.3	Messtechnik.....	69
4.3.4	Messung der NaOH Konzentration im Dreistoffgemisch .....	70
4.3.5	Regelung der Prozessgrößen.....	70
4.4	AWP-Versuchsergebnisse mit und ohne Zusätze .....	74
4.4.1	Simulationsmodell zur Auswertung der Messergebnisse .....	74
4.4.2	Betrieb des AWP-Prüfstandes mit dem Gemisch NH <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O ohne Zusätze .....	75
4.4.3	Betrieb des AWP-Prüfstandes mit dem Gemisch NH <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O und NaOH .....	76
4.4.4	Auswertung der Messergebnisse in ASPEN Plus .....	78
4.4.5	Schlussfolgerungen experimentelle Untersuchungen .....	82
5	Zusammenfassung und Empfehlungen .....	83
6	Abbildungs-, Tabellen-, und Literaturverzeichnis .....	88
6.1	Abbildungsverzeichnis .....	88
6.2	Tabellenverzeichnis .....	90
6.3	Literaturverzeichnis .....	90
7	Anhang.....	94
7.1	Wissenschaftliche Publikationen im Rahmen von InnovAP .....	94
7.2	Chemische Vorgänge im Gemisch NH <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O + Zusätze .....	95
7.3	Möglichkeiten zur Bestimmung der NaOH Konzentration im Dreistoffgemisch.....	99



## KURZFASSUNG

In den letzten Jahren sind der Klimawandel und die steigenden Energiepreise zu einem immer stärker dominierenden Thema in den Medien geworden. Die Nutzung von thermisch angetriebenen Wärmepumpen kann dabei einen wesentlichen Beitrag zur Energieeinsparung und zur Reduktion der CO<sub>2</sub>-Emissionen liefern. Sei es durch die Reduktion des Primärenergiebedarfes, durch die verstärkte Nutzung von erneuerbaren Energieträgern oder durch die Nutzung von anderweitig nicht nutzbarer Abwärme.

Das übergeordnete Ziel des Projektes „InnovAP“ war es, alternative Absorptionswärmepumpenprozesse für unterschiedlichste Anwendung wie z.B. „Solare Kühlung“ oder „Wärmetransformation“ zu untersuchen und ggf. neuen Wege zur Umsetzung dieser Prozesse zu finden. Durch neue Konzepte bzw. Arbeitsstoffe soll das Einsatzgebiet von Absorptionswärmepumpen (AWP) erhöht und das Potential dieser umweltfreundlichen Technologie ausgeschöpft werden.

Im Projekt „InnovAP“ wurden folgende innovative Wärmepumpenkonzepte identifiziert, detailliert untersucht und miteinander sowie mit dem Stand der Technik verglichen:

- Kondensierende „Hilfsstoffe“ im Kältemittelkreis
- Prozesse mit teilweisen Mischungslücken im Lösungskreis und
- NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O AWP-Prozess mit Zusätzen

Mittels ASPEN Plus Computermodellen wurden die thermodynamischen Zusammenhänge innerhalb der unterschiedlichen Absorptionswärmepumpenprozesse detailliert untersucht. Dabei wurden zwei Prozesse als besonders vielversprechend identifiziert, der Kreislauf von Rojey und der konventionelle NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O AWP-Prozess mit dem Zusatz Natriumhydroxid (NaOH).

Der Kreislauf von Rojey, der mit einem kondensierenden Hilfsstoff im Kältemittelkreis arbeitet, zeigt in den Simulationen vielversprechende Ergebnisse. Mit zweistufiger Absorption und dem Stoffgemisch NH<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> wird im Vergleich zu konventionellen NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O AWP eine um ca. 20 % höhere Effizienz berechnet. Nachteilig wirkt sich allerdings das deutlich höhere notwendige Temperaturniveau der Antriebswärme aus. Mögliche Anwendungsgebiete für den Rojey Prozess sind dort gegeben, wo kleine Temperaturhübe benötigt werden und/oder das Temperaturniveau der Antriebswärme ausreichend hoch ist.

Die Simulationsergebnisse des NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O AWP-Prozesses mit NaOH als Zusatz zeigen, dass sich das Wärmeverhältnis eines NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O AWP-Prozesses durch Zugabe von NaOH um ca. 3-20% erhöht und gleichzeitig die notwendige Austreibertemperatur sinkt. Dadurch ist dieser Prozess insbesondere für Anwendungen interessant, bei denen das Temperaturniveau der Antriebswärme beschränkt ist, wie z.B. bei der „Solaren Kühlung“.

Um Unsicherheiten in Zusammenhang mit der thermodynamischen Simulation ausschließen zu können wurde der Prozess auch experimentell untersucht. Es wurde ein Teststand aufgebaut und zunächst ohne und dann mit 5% NaOH im Arbeitsgemisch (NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O) untersucht. Die erwartete Verbesserung bezüglich der Prozess-Effizienz konnte bei diesen Versuchen allerdings nicht nachgewiesen werden, was wahrscheinlich an einer Verschlechterung der Absorbereffizienz im Betrieb mit NaOH lag. Um den Einfluss von NaOH genauer beurteilen zu können, sind weitere Versuche erforderlich.

Abschließend kann gesagt werden, dass im Projekt „InnovAP“ vielversprechende heute nicht übliche AWP-Prozesse gefunden wurden. Um das Potential dieser Prozesse genauer beurteilen und ggf. nutzen zu können sind aber noch weiterführende Forschungsarbeiten notwendig.

## ABSTRACT

In recent years climate change and increasing energy costs have been extensively discussed in public. Thermally driven heat pumps can contribute substantially to energy conservation and the reduction of CO<sub>2</sub>-emissions. This is due to the reduction of the primary energy demand, the increased utilization of renewable energy sources or the utilization of otherwise not usable waste heat.

The main objective of the project "InnovAP" was to investigate alternative absorption heat pumping processes concerning different applications, e.g. "solar cooling. These new concepts and/or working mixtures should make a contribution to increase the application of absorption heat pumps in order to tap the whole potential of this environment-friendly technology.

In the project "InnovAP" the following innovative absorption heat pumping concepts have been identified, detailed investigated and compared to each other and to the state-of-the-art:

- Condensable „auxiliary fluids“ in the refrigerant circle
- Processes with partially miscible working mixtures
- NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O AHP-process with additives.

By means of computer models in ASPEN Plus the thermodynamic correlations within different absorption heat pumping processes have been detailed investigated. As a result of that two processes have been identified as the most promising: the Rojey cycle and the conventional NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O AHP-process with sodium hydroxide (NaOH) as additive.

The Rojey cycle, which operates with a condensable auxiliary fluid between the evaporator and absorber, shows promising simulation results. Using a 2-stage absorber and the working mixture NH<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> the COP of the Rojey cycle is ca. 20% higher in comparison to a conventional NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O AHP. However, the necessary temperature level of the driving heat is higher, which might be a disadvantage of this cycle. A possible area of application for this cycle could be found, where low temperature lifts and/or high generator temperatures are applicable.

The simulation results of the NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O AHP-process with NaOH as an additive have shown, that the COP of an NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O AHP can be increased by ca. 3-20% and at the same time the necessary temperature level of the driving heat is decreased. In that way this process is of great interest for applications, in which the generator temperature is limited, e.g. for "solar cooling applications".

In order to verify the results of the thermodynamic simulation the process has been also experimentally investigated. A test rig has been built and measurements have been conducted without NaOH and with 5% of NaOH in the working pair (NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O). The expected increase of the process efficiency has not been demonstrated yet. A possible reason for that could be reduced absorber efficiency when using NaOH.

It can be concluded, that within the project "InnovAP" promising innovative AHP-processes have been found. In order to evaluate the potential of these processes more in detail further research work is necessary.

# 1 EINLEITUNG

In den letzten Jahren sind der Klimawandel und die steigenden Energiepreise zu einem immer stärker dominierenden Thema in den Medien geworden. Schlagwörter wie CO<sub>2</sub>-Emissionen, Kyoto-Protokoll, erneuerbare Energieträger und nachhaltige Energiesysteme sind heute in aller Munde. In den aktuellen Diskussionen werden oft Prozesse behandelt, bei denen Strom durch Biomasse, Wind, Sonnenenergie, Wasserkraft oder eben fossile Energieträger „erzeugt“ wird. Genauso wichtig wie die „Erzeugung“ der Energie ist aber auch die effiziente und sparsame Nutzung.

Die Nutzung von thermisch angetriebenen Wärmepumpen kann einen wesentlichen Beitrag zur Energieeinsparung und zur Reduktion der CO<sub>2</sub>-Emissionen liefern. Sei es durch die Reduktion des Primärenergiebedarfes, durch die verstärkte Nutzung von erneuerbaren Energieträgern oder durch die Nutzung von anderweitig nicht nutzbarer Abwärme.

Mit Hilfe von Wärmepumpen ist es möglich, Wärme auf niedrigem Temperaturniveau aufzunehmen, auf ein höheres Temperaturniveau zu heben und abzugeben. So wird typischerweise freie Umweltenergie aus Luft, Erdreich oder Grundwasser von einem niederen Temperaturniveau auf ein nutzbares Temperaturniveau gehoben und für die Gebäudeheizung oder die Warmwasserbereitung verwendet. Bei Kühlanwendungen (Kältemaschine) wird der Wärmeentzug auf niedrigerem Temperaturniveau genutzt. Insbesondere durch die Möglichkeit der kombinierten Heizung und Kühlung grenzen sich Wärmepumpen von alternativen Wärmeerzeugungssystemen ab, da im Speziellen die Kühlung auf Grund der geänderten Architektur und des gestiegenen Komfortbedarfes auch im Wohnbereich an Bedeutung gewinnt.

Im Fall von elektrisch angetriebenen Wärmepumpen ist die Stromerzeugung der Bereich, in dem CO<sub>2</sub>-Emissionen auftreten können. Im Fall von thermisch angetriebenen Wärmepumpen, wie z.B. Absorptionswärmepumpen, ist die Antriebsenergie Wärme, und wenn diese Wärme aus Sonnenenergie, Biomasse oder Abwärme stammt, sind Absorptionswärmepumpen weitestgehend CO<sub>2</sub>-neutral bzw. CO<sub>2</sub>-frei.

Neben den Vorteilen der Nutzung erneuerbarer Energieträger und des sparsamen Umgangs mit diesen, spricht auch die Vermeidung sommerlicher Lastspitzen im Stromnetz für die Nutzung von thermisch angetriebenen Wärmepumpen. Der verheerende Stromausfall in Nordamerika am 14.08.2003 zeigte, wie sensibel Stromnetze auf Überlastung reagieren können. Dies ist insbesondere für Kompressionskältemaschinen problematisch, da naturgemäß die Spitzenlast im Stromnetz und die Kühllastspitzen zeitlich zusammenfallen. Beim Einsatz von Absorptionswärmepumpen ist der Strombedarf für die Kühlung wesentlich geringer.

Weiters arbeiten die heute üblichen thermisch angetriebenen Wärmepumpen mit „natürlichen“ Kältemitteln und stellen so eine umweltverträgliche Alternative zu Kompressions-Kälteanlagen mit fluorierten Kohlenwasserstoffen dar, welche im Falle einer Leckage treibhauswirksam werden.

Die steigenden Energiepreise lassen alternative Energieumwandlungsprozesse auch aus wirtschaftlicher Sicht immer interessanter erscheinen. So werden im Bereich der Gebäudekühlung derzeit große Anstrengungen unternommen, um die Kühlung mittels Sonnenkollektoren am Markt zu etablieren und im Bereich der Gebäudeheizung erweisen sich erdgasbefeuerte Absorptionswärmepumpen als zukunftssträftig.

Damit ordnen sich Absorptionswärmepumpen optimal in die Zielsetzung der Programmlinie „Energiesysteme der Zukunft“ ein, die darauf abzielt ein auf der Nutzung erneuerbarer Energieträger aufbauendes, energieeffizientes und flexibles Energiesystem zu entwickeln.

In diesem Bericht werden die Ergebnisse des Projektes „InnovAP“ vorgestellt, in dem die technische und gesamtwirtschaftliche Machbarkeit von innovativen Absorptions-Wärmepump-Prozessen untersucht wurde, und somit zur weiteren strategischen Ausrichtung und Entwicklung der Technologielinie "Wärmepumpen und kältetechnische Anwendungen" dienen soll.

Nachfolgend werden in diesem Kapitel die wichtigsten technischen Grundlagen von Absorptionswärmepumpen und den verwendeten Arbeitsstoffen erläutert, sowie die Unterschiede der verschiedenen Anwendungen diskutiert, um anschließend im **Kapitel 2** auf die im Projekt angewandte Methodik und die verwendete Simulationssoftware ASPEN Plus einzugehen. In **Kapitel 3** werden die unterschiedlichen Prozesse und die Simulationsergebnisse im Detail erläutert und diskutiert. Die Experimentellen Untersuchungen mit dem Dreistoffgemisch  $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}/\text{NaOH}$  werden in **Kapitel 4** beschrieben und **Kapitel 5** gibt eine kurze Zusammenfassung über das ganze Projekt sowie einen Ausblick auf folgende/geplante Projekte.

## 1.1 Grundlagen Absorptionswärmepumpen

Prinzipiell unterscheidet man zw. Absorptionswärmepumpen (AWP) erster und zweiter Art. Die AWP erster Art ist die bekanntere und wesentlich häufiger gebaute Form und wird meist je nach Anwendung als Absorptionskältemaschine oder Absorptionswärmepumpe bezeichnet. Die Absorptionswärmepumpe zweiter Art wird auch als „Wärmetransformator“ bezeichnet und dient meist zur Wärmerückgewinnung in industriellen Anwendungen.

### 1.1.1 AWP erster Art: Heizen bzw. Kühlen

Nachfolgend wird kurz das Funktionsprinzip einer Absorptionswärmepumpe erster Art („Typ 1“) im Vergleich zur Kompressionswärmepumpe erklärt. In Abbildung 1-1 ist schematisch eine Kompressionswärmepumpe (links) und eine Absorptionswärmepumpe (rechts) dargestellt.

Bei beiden Maschinen handelt es sich um so genannte Kaltdampfmaschinen. Das Kältemittel gibt auf der Hochdruckseite im Kondensator Wärme auf höherem Temperaturniveau ab und auf der Niederdruckseite im Verdampfer nimmt es Wärme auf niederem Temperaturniveau auf. Die Zustandsänderungen der Arbeitsstoffe erfolgen dabei fast ausschließlich im Nassdampfgebiet.

In der Kompressionswärmepumpe wird das dampfförmige Kältemittel im Verdichter auf einen höheren Druck gebracht, gelangt dann in den Kondensator, wo es kondensiert und die Kondensationswärme ( $Q_C$ ) an das so genannte „Kühlwasser“ abgibt. Nach dem Kondensator strömt das nunmehr flüssige Kältemittel in die Drossel, wo es auf einen niederen Druck entspannt wird und gelangt weiter in den Verdampfer. Dort wird das Kältemittel durch Aufnahme der Verdampfungswärme ( $Q_O$ ) aus dem „Kaltwasser“ verdampft und strömt weiter zum Verdichter, womit sich der Kreisprozess schließt.

Bei einer Absorptionswärmepumpe wird der mechanische Verdichter durch einen so genannten „thermischen Verdichter“ ersetzt. Dabei wird der Kältemitteldampf aus dem Verdampfer durch das Lösungsmittel unter Wärmeabgabe an das Kühlwasser auf mittlerem Temperaturniveau im Absorber absorbiert. Die dadurch entstandene „reiche Lösung“ wird durch eine Pumpe auf das höhere Druckniveau gepumpt und strömt in den Austreiber (Generator). Dort wird das Kältemittel durch Wärmezufuhr aus dem „Heizwasser“ auf hohem Temperaturniveau ( $Q_H$ ) wieder aus dem Lösungsmittel ausgetrieben. Nach dem Austreiber gelangt das Kältemittel in den Kälteprozess (wie bei der Kompressionswärmepumpe) und die übrig bleibende „arme Lösung“ strömt über eine Lösungsmitteldrossel zurück zum Absorber.

Die notwendige mechanische Leistung der Pumpe einer Absorptionswärmepumpe beträgt nur einen geringen Prozentsatz der Verdichterleistung einer vergleichbaren Kompressionswärmepumpe. D.h., dass die Bereitstellung der hochwertigen Energie zur Anhebung des Temperaturniveaus hauptsächlich durch Wärmezufuhr im Austreiber auf hohem Temperaturniveau erfolgt.

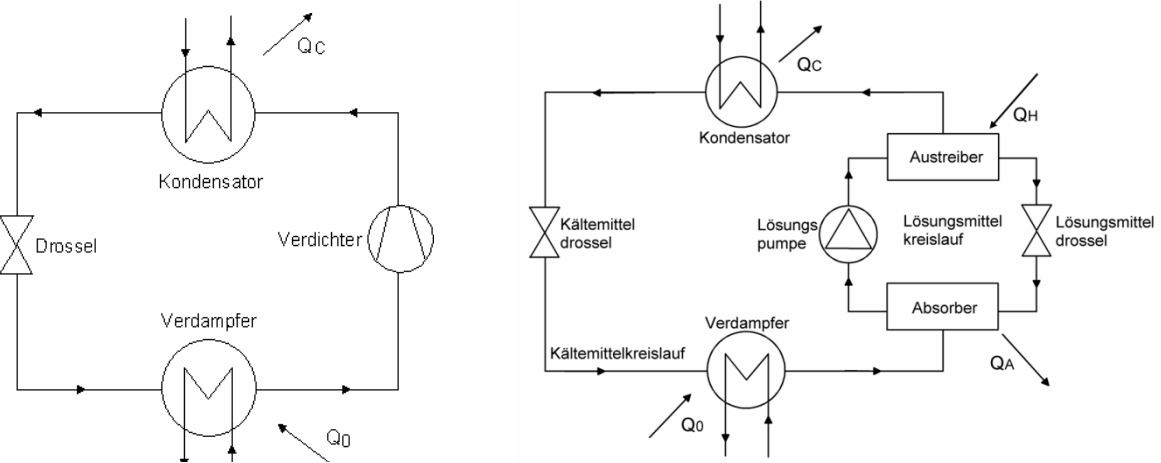


Abbildung 1-1: Schematische Darstellung: Kompressionswärmepumpe (links) und Absorptionswärmepumpe (rechts)

Mittels Absorptionswärmepumpen Typ 1 wird durch den Einsatz von Hochtemperaturwärme, Wärme von einem niederen Temperaturniveau auf ein mittleres Temperaturniveau gehoben. Je nach dem ob der Wärmezug auf niedrigerem Temperaturniveau, die Wärmeabgabe auf mittlerem Temperaturniveau oder beides genutzt werden handelt es sich um eine Kühl-, Heiz- oder kombinierte Kühl- und Heizanwendung. Abbildung 1-2 zeigt links symbolisch den Wärmefluss für eine AWP erster Art für eine Kühlanwendung und rechts eine schematische Darstellung des Prozesses im Druck/Temperatur-Diagramm (vgl. Abschnitt 1.3 Lösungsfeld).

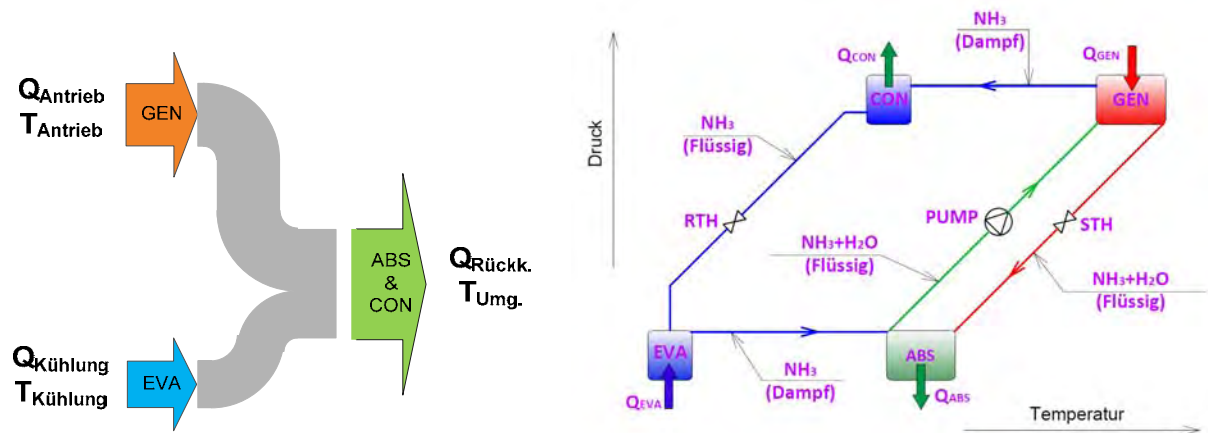


Abbildung 1-2: Wärmeflussbild (links) und Schematische Darstellung des Prozesses im Lösungsfeld (rechts) einer Absorptionswärmepumpe erster Art: ABS – Absorber; CON – Kondensator; EVA – Verdampfer; GEN – Austreiber; PUMP – Lösungsmittelpumpe; RTH – Kältemitteldrossel; STH – Lösungsmitteldrossel

### 1.1.2 AWP zweiter Art: Wärmetransformator

Bei der Absorptionswärmepumpe zweiter Art („Typ 2“) oder dem „Wärmetransformator“ handelt es sich im Prinzip um die Kreislaufumkehr der Absorptionswärmepumpe Typ 1, und sie erlaubt aus Mitteltemperaturwärme Hochtemperaturwärme zu erzeugen. Dabei wird Mitteltemperaturwärme einer Wärmequelle entnommen und dem Generator sowie dem

Verdampfer zugeführt. Die Nutzwärme wird als Hochtemperaturwärme dem Absorber entnommen. Abbildung 1-3 zeigt links symbolisch den Wärmefluss und rechts eine schematische Darstellung des Prozesses im Druck/Temperatur-Diagramm (vgl. Abschnitt 1.3 Lösungsfeld).

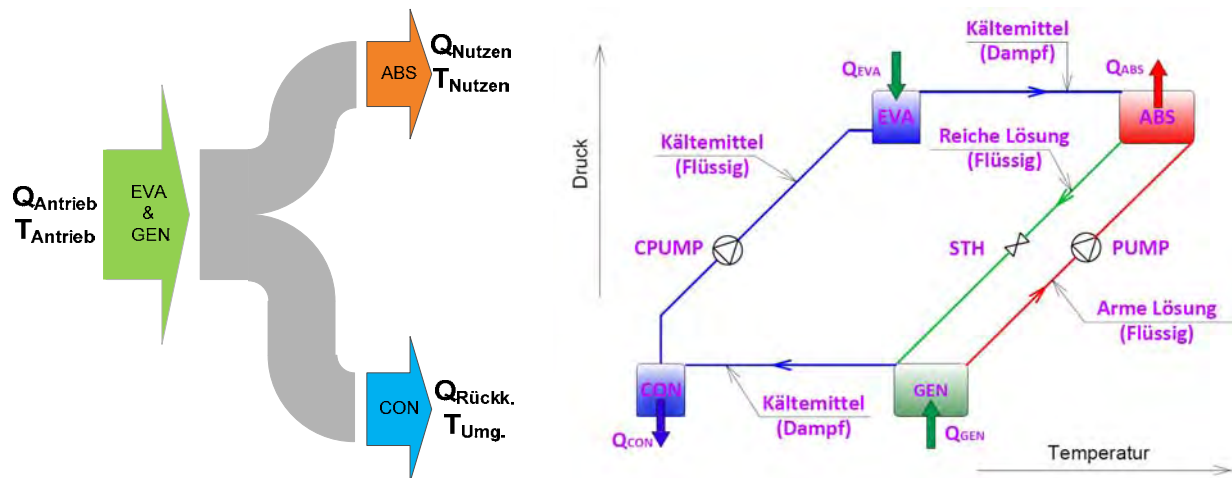


Abbildung 1-3: Wärmeflussbild (links) und Schematische Darstellung des Prozesses im Lösungsfeld (rechts) eines Wärmetransformators: ABS – Absorber; CON – Kondensator; CPUMP – Kondensatpumpe; EVA – Verdampfer; GEN – Austreiber; PUMP – Lösungsmittelpumpe; STH – Lösungsmitteldrossel

Im Prinzip werden also im Vergleich zur Absorptionswärmepumpe erster Art die zwei Drosselventile durch zwei Pumpen und die Lösungspumpe durch ein Drosselventil ersetzt. Verdampfer und Absorber arbeiten auf dem hohen Druckniveau, Kondensator und Generator auf dem niedrigen Druckniveau.

Die Nutzwärme ist die im Absorber frei werdende Hochtemperaturwärme; der andere Teil der zugeführten Mitteltemperaturwärme wird im Kondensator bei niedrigem Temperaturniveau an die Umgebung abgeführt.

## 1.2 Arbeitsstoffe für Absorptionswärmepumpen

In Absorptionswärmepumpen werden Gemische verwendet, die aus einer oder mehreren leichter siedenden Komponenten, dem Arbeitsstoff oder Kältemittel, und einer oder mehrerer schwerer siedenden Komponenten, dem Absorptionsmittel oder Lösungsmittel bestehen. Gemeinsam bilden die Arbeits- und Absorptionsmittel das Arbeitsstoffgemisch oder wenn nur zwei Komponenten (binäres System) verwendet werden, das Arbeitsstoffpaar.

Allgemein werden an Arbeitsstoffgemischen unterschiedliche Anforderungen gestellt, welche sich aus jenen für die einzelnen Komponenten an sich sowie für das Stoffpaar selbst zusammensetzen. Diese können physikalische, kalorische und chemische Eigenschaften, sowie heute genauso wichtig auch physiologische, wirtschaftliche und umweltrelevante Eigenschaften sein. Besonders die Umweltrelevanz hat die Absorptionstechnologie im Vergleich zu Kompressionswärmepumpen in ein besseres Licht gerückt, da bei Absorptionswärmepumpen fast ausschließlich natürliche Kältemittel eingesetzt werden und dadurch die Diskussion über das Ozon-Zerstörungspotential (ODP) und das Treibhauspotential (GWP) bei Leckage oder Entsorgung entfällt.

Nachfolgend sind die wichtigsten Anforderungen an Arbeitsstoffgemische von Absorptionswärmepumpen in Anlehnung an Niebergall (1981) und Loewer (1987) dargestellt:

- Thermische Stabilität und chemische Verträglichkeit: Bei Temperaturen bis 200°C sollen keine merklichen Veränderungen der chemischen Eigenschaften auftreten.
- Gute Mischbarkeit: Die Stoffgemische sollen in einem weiten Bereich mischbar sein. Bei Verwendung von Salzen soll es im verwendeten Temperaturbereich zu keiner Kristallisation kommen.
- Dampfdruckkurve des Kältemittels: Die kritische Temperatur des Kältemittels soll möglichst hoch und die Erstarrungstemperatur möglichst niedrig liegen. Der Dampfdruck des Kältemittels soll bei den Anwendungstemperaturen in der Nähe des Umgebungsdruckes liegen.
- Dampfdruckkurve des Absorptionsmittels: Das Absorptionsmittel soll möglichst keinen oder nur einen sehr geringen Dampfdruck besitzen.
- Verdampfungswärme: Die Verdampfungswärme soll - insbesondere bei Anlagen großer Leistung - groß sein, da dies bei gegebener Leistung einen kleinen Kältemittel- und Lösungsmassenstrom mit sich bringt. Dadurch können kompaktere Wärmetauscher und Rohrleitungen verbaut werden. Es soll aber darauf hingewiesen werden, dass eine große Verdampfungswärme bei kleinen Anlagen nachteilig sein kann, da aufgrund der kleinen Rohrleitungen und Drosselorgane die Regelbarkeit schwieriger wird.
- Volumetrische Kälteleistung: Die volumetrische Kälteleistung ist definiert als das Produkt aus Verdampfungswärme und Dichte des Kältemitteldampfes aus dem Verdampfer. Die volumetrische Kälteleistung soll möglichst groß sein, da die Anlage dadurch in der Regel kompakter gebaut werden kann und dadurch die Verluste verringert werden.
- Lösungswärme: Die Lösungswärme soll für AWP Typ 1 möglichst klein sein, um ein hohes Wärmeverhältnis erreichen zu können.
- Physikalische Eigenschaften: In Bezug auf physikalische Eigenschaften des Arbeitstoffpaares sind eine geringe Viskosität und geringe Oberflächenspannung sowie eine möglichst große Wärmeleitfähigkeit von Vorteil, da dadurch Reibungsverluste und der damit resultierende Druckabfall gering gehalten werden sowie der Wärme- und Stofftransport verbessert wird.
- Inaktivität: Kältemittel und Lösungsmittel sollen einzeln und als Gemisch möglichst keine korrodierende Wirkung auf die verwendeten Materialien ausüben.
- Brennbarkeit & Explosionsgefahr: Das Stoffgemisch sollte nicht brennbar sein und mit Luft keine explosiven Gemische bilden.
- Toxische Wirkung: Das Stoffgemisch sollte ungiftig und nicht gesundheitsgefährdend sein.

In der Kältetechnik sind unzählige Arbeitsstoffgemische für Absorptionswärmepumpen untersucht worden. Im breiten Einsatzbereich haben sich nur die binären Arbeitsstoffpaare  $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{H}_2\text{O}/\text{LiBr}$  durchgesetzt, obwohl beide Stoffpaare neben den Vorteilen auch unbestreitbare Nachteile aufweisen, welche sie nur bedingt einsetzbar machen. Eine Gegenüberstellung der beiden Stoffpaare findet sich in Tabelle 1-1.

Vergleicht man die beiden Stoffpaare  $\text{H}_2\text{O}/\text{LiBr}$  und  $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$  hinsichtlich der Effizienz, so erkennt man, dass das Erstgenannte effizienter ist. Dies ist insbesondere auf thermodynamische Stoffeigenschaften zurückzuführen.

Tabelle 1-1: Vergleich zwischen  $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{H}_2\text{O}/\text{LiBr}$  (in Anlehnung an: Richter und Safarik, 2005)

	$\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{O}/\text{LiBr}$
Sättigungsdruck d. KM bei: 4°C	4,97 bar	0,00081 bar
34°C	13,1 bar	0,00532 bar
Druckdifferenz:	8,15 bar	0,0045 bar
Kaltwassertemperatur	Auch unter 0°C	Größer 0°C
Strombedarf für Lösungspumpe	2,5...6 % der Kälteleistung	< 1 % der Kälteleistung
Korrosion	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Verwendung von Schwarzstahl ist möglich</li> <li>• Kupfer und Messing können nicht eingesetzt werden</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Verwendung von Schwarzstahl nur mit Korrosionsinhibitoren möglich</li> <li>• Höhere Korrosionsgefahr durch LiBr</li> <li>• Aluminium nicht einsetzbar</li> </ul>
Wassergefährdung	WGK 2	WGK 2 oder höher, bedingt durch Inhibitoren
Besondere Eigenschaften	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>\text{NH}_3</math> ist brennbar und giftig, jedoch durch den stechenden Geruch sehr leicht erkennbar</li> <li>• Höhere Anforderungen an die Sicherheit (z.B. Be- und Entlüftung)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Ungiftiges Arbeitsstoffpaar</li> <li>• Höhere Verdampfungswärme, jedoch kleinere volumetrische Kälteleistung des Kältemittels</li> <li>• Inhibitoren sind meist giftig und ein Kostenfaktor</li> </ul>
Heizmedium	Bei erhöhten Heizwassertemperaturen erhöhter Aufwand für Dephlegmation bzw. Rektifikation	Bei hohen Heizwassertemperaturen besteht Kristallisationsgefahr
Apparativer Aufwand	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Einsatz von Plattenwärmetauschern bzw. kompakten Apparaten für die Wärme- und Stoffübertragung möglich</li> <li>• Erhöhter Aufwand für Dephlegmation bzw. Rektifikation</li> <li>• Wasserrückführung im Kreislauf teilweise schwierig</li> <li>• Komponenten für Anlagen kleiner Leistung teilweise nicht am Markt erhältlich (Lösungspumpe)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Einsatz kompakter Apparate wegen geringer zulässiger Druckverluste bei hohen Dampfvolumentströmen nicht möglich</li> <li>• Keine Dephlegmation bzw. Rektifikation</li> <li>• Inertgas- und Dichtheitsprobleme durch Vakuumbetrieb möglich</li> <li>• Kostengünstigerer Aufbau durch einfache Bauweise und ungefährlicheres Arbeitsstoffpaar</li> </ul>
<b>Schlussfolgerung</b>	<b>Verwendung bei Kaltwassertemperaturen unter 0°C</b>	<b>Verwendung für Klimatisierungsanwendung über 0°C</b>



Es kann gesagt werden, dass im kleinen Leistungsbereich für Anwendungen mit Kaltwassertemperaturen über ca. 4°C H<sub>2</sub>O/LiBr zu bevorzugen ist, da es im Gegensatz zu NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O ungiftig und nicht brennbar ist, und mit einem geringeren apparativen Aufwand zudem höhere Wärmeverhältnisse verspricht. Für Anwendungen mit Kaltwassertemperaturen unter 0°C, wie sie auch bei einer Absorptionswärmepumpe zum Heizen im Winter vorkommen, muss man auf NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O oder andere weniger gängige Arbeitsstoffpaare ausweichen. Weiters hat NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O den Vorteil, dass im Vergleich zu H<sub>2</sub>O/LiBr wesentlich kompaktere Anlagen gebaut werden können und, dass zur Kältespeicherung Eisspeicher eingesetzt werden können.

In der Vergangenheit wurde sehr intensiv versucht alternative Stoffpaarungen für Absorptionswärmepumpen zu finden, die zumindest einige der beschriebenen Nachteile von NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O oder H<sub>2</sub>O/LiBr nicht aufweisen/wettmachen. So wurde versucht durch Zusätze von LiBr in NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O Anlagen die notwendige Rektifikation zu vermeiden, da das LiBr das Wasser im Austreiber zurückhalten sollte. Dieser positive Effekt konnte auch experimentell nachgewiesen werden, allerdings verhinderte die starke Korrosivität und hohe Viskosität dieses ternären Gemisches bisher den technischen Einsatz (Ziegler, 1997).

Weiters wurden als Kältemittel Amine vorgeschlagen. Lt. Loewer (1987) sind insbesondere Methylamin und Ethylamin vom thermodynamischen Standpunkt aus geeignet. Allerdings sind diese Stoffe wegen ihrer starken Giftigkeit für Anlagen im Haushalt problematisch.

Die Verwendung von halogenierten Kohlenwasserstoffen in Verbindung mit organischen Lösungsmitteln wurde ebenfalls intensiv erforscht, wird aber derzeit aufgrund des damit verbundenen Ozonerstörungs- und/oder Treibhauspotentials wenig diskutiert.

Eine weitere Möglichkeit die Loewer (1987) vorschlägt, ist die Verwendung von Alkoholen, insbesondere Methanol und Ethanol als Kältemittel in Verbindung mit LiBr. Dabei stellt sich jedoch die fehlende thermische Stabilität des Kältemittels als Hauptproblem heraus.

In letzter Zeit werden bezüglich potentieller neuer Arbeitsstoffe häufig sogenannte „ionische Flüssigkeiten“ genannt sowie der Zusatz von Hydroxiden wie z.B. NaOH oder KOH zum Stoffpaar NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O diskutiert. Diese Ansätze scheinen durchaus vielversprechend und wurden unter anderem auch in diesem Projekt bearbeitet.

### **1.3 Der einstufige Absorptionswärmepumpenprozess mit NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O**

Da bei Absorptionswärmepumpen im Heizbetrieb Kaltwassertemperaturen unter 0°C auftreten können, scheiden Stoffpaare die Wasser als Kältemittel verwenden für diesen Einsatz aus, und es müssen NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O oder weniger gängige Stoffpaare verwendet werden. Im Weiteren werden einige thermodynamische Grundlagen und Prozessanforderungen für NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O Absorptionswärmepumpen dargestellt.

Üblicherweise verwendet man zur Darstellung von Absorptionswärmepumpenprozessen das log(p) vs. 1/T Diagramm, welches auch als Lösungsfeld bezeichnet wird. Dabei werden die Dampfdrücke des Arbeitsstoffgemisches für unterschiedliche Konzentrationen in einem Diagramm dargestellt, wobei der Logarithmus des Drucks auf der Ordinate und die reziproke, absolute Temperatur auf der Abszisse, von rechts nach links steigend, aufgetragen werden. Durch die beschriebene Skalierung ergeben sich annähernd lineare Dampfdruckkurven, welche von links unten nach rechts oben verlaufen. Für die Herleitung dieses Umstandes aus der Clausius-Clapeyronschen Zustandsgleichung sei auf Niebergall (1981) verwiesen.

In Abbildung 1-4 ist das Lösungsfeld für NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O dargestellt. Die durchgezogenen Linien entsprechen dabei den Siedelinien und die gestrichelten Linien stellen die Taulinien dar. In

dem Diagramm ist der Prozess einer einstufigen Absorptionswärmepumpe eingetragen, welcher in Abbildung 1-5 schematisch dargestellt ist.

Im dargestellten Beispiel findet die Absorption des Kältemittels in der armen Lösung im Absorber bei einer Temperatur zw. ca. 52 und 82°C und einem Druck von ca. 3 bar statt. Dabei wird die an Ammoniak arme Lösung mit dem Kältemittel gemischt und die Absorptionswärme wird entzogen, sodass das Kältemittel in der armen Lösung absorbiert wird. Die an Kältemittel reiche Lösung verlässt den Absorber im Zustand (1), weist eine Ammoniakkonzentration von ca.  $\xi_{rs0}=33\%$  (Gew.-%) auf und wird dann von der Lösungsmittelpumpe von Niederdruck auf den Hochdruck gebracht. Danach strömt die reiche Lösung in den Lösungsmittelwärmetauscher, in dem sie sich durch Wärmeaufnahme von der armen Lösung erwärmt und weiter in den Austreiber strömt. Im Austreiber wird dem Prozess Wärme auf hohem Temperaturniveau zugeführt, dadurch wird die reiche Lösung weiter erhitzt und teilweise verdampft. Die Verdampfung findet dabei zw. den Punkten (2) und (3) in einem Temperaturbereich zw. ca. 130 und 160°C auf einem Druckniveau von ca. 21 bar statt.

Die mit einer Temperatur von 160°C übrig bleibende flüssige Phase weist eine Ammoniakkonzentration von ca.  $\xi_{ps0}=19\%$  auf und bildet die arme Lösung. Vom Austreiber strömt die arme Lösung über den Lösungsmittelwärmetauscher, wo sie Wärme an die reiche Lösung abgibt, und die Lösungsmitteldrossel, wo sie auf Niederdruck entspannt wird, in den Absorber.

An den Taulinien in Abbildung 1-4 erkennt man, dass die aus der reichen Lösung ausgetriebene Dampfphase eine Ammoniakkonzentration von ca. 90% bei 130°C (2) und 70% bei 160°C (3) aufweist. Nach dem Austreiber ist eine Rektifikation des Kältemitteldampfes vorgesehen, um die Ammoniakkonzentration des Kältemittels zu erhöhen. Am Kopf der Rektifikationskolonne wird die Dephlegmationswärme abgeführt und der Kältemitteldampf abgekühlt und teilweise kondensiert. Nach der Rektifikation (5) weist das Kältemittel eine Temperatur von ca. 60°C und eine Ammoniakkonzentration von ca.  $\xi_{ref}=99,8\%$  auf und strömt in den Kondensator. Im Kondensator wird bei einer Temperatur von ca. 52°C die Kondensationswärme an das Kühlwasser abgeführt und das Kältemittel kondensiert. Das nunmehr flüssige Kältemittel (6) strömt vom Kondensator über den Kältemittelwärmetauscher und die Kältemitteldrossel, in der es auf Niederdruck entspannt wird, in den Verdampfer. Im Verdampfer (7) nimmt das Kältemittel Wärme auf niederem Temperaturniveau von ca. -10°C aus dem Kaltwasserkreis auf und wird größtenteils verdampft. Nach dem Verdampfer (8) strömt das Kältemittel wieder in den Kältemittelwärmetauscher. Dort wird das vom Kondensator kommende flüssige, auf Hochdruckniveau befindliche Kältemittel, abgekühlt und das vom Verdampfer kommende dampfförmige (mit geringen Flüssigkeitsanteil von ca. 3%), auf Niederdruckniveau befindliche Kältemittel, erwärmt und weiter verdampft. Nach dem Kältemittelwärmetauscher strömt das Kältemittel wieder in den Absorber, wo sich der Kreisprozess schließt.

Im dargestellten Beispiel wurde eine Kaltwasser-Eintrittstemperatur von über -5°C, eine Kühlwasser-Eintrittstemperatur von unter 52°C und eine Heizwasser-Eintrittstemperatur von über 160°C angenommen. Die Differenz zwischen der mittleren Kühlwasser- ( $t_{htw,m}$ ) und Kaltwassertemperatur ( $t_{btm,m}$ ) wird als Temperaturhub ( $\Delta T_{LIFT}$ ) bezeichnet – vgl. Gl.1-1. Die Temperaturdifferenz zw. der mittleren Heizwasser- und Kühlwassertemperatur wird als Temperaturschub bezeichnet.

$$\Delta T_{LIFT} = t_{htw,m} - t_{btm,m} \quad \text{Gl.1-1}$$

Die Energiebilanz der Absorptionswärmepumpe unter Vernachlässigung der Wärmeverluste lautet:

$$\dot{Q}_{\text{EVA}} + \dot{Q}_{\text{GEN}} + P_{\text{PUMP}} = \dot{Q}_{\text{DEP}} + \dot{Q}_{\text{CON}} + \dot{Q}_{\text{ABS}}$$

Gl. 1-2

$\dot{Q}_{\text{EVA}}$  ... Kälteleistung im Verdampfer

$\dot{Q}_{\text{GEN}}$  ... Wärmezufuhr im Austreiber

$P_{\text{PUMP}}$  ... Elektrische Antriebsleistung der Pumpe

$\dot{Q}_{\text{DEP}}$  ... Wärmeabgabe im Dephlegmator

$\dot{Q}_{\text{CON}}$  ... Wärmeabgabe im Kondensator

$\dot{Q}_{\text{ABS}}$  ... Wärmeabgabe im Absorber

Für die Bewertung der Effizienz einer Absorptionsmaschine wird das Wärmeverhältnis - welches auch „Coefficient of Performance“ (COP) genannt wird - herangezogen. Dabei wird der Nutzen ins Verhältnis zum Aufwand gestellt, woraus sich je nach Anwendungsgebiet und Definition des Nutzens unterschiedliche Wärmeverhältnisse ergeben. Das Wärmeverhältnis im Heizbetrieb ( $\text{COP}_H$ ) errechnet sich, unter der Voraussetzung, dass die Absorber-, Kondensator- und Dephlegmatorwärme genutzt wird, nach Gl.1-3 und im Kühlbetrieb nach Gl.1-4.

$$\text{COP}_H = \frac{\dot{Q}_{\text{ABS}} + \dot{Q}_{\text{CON}} + \dot{Q}_{\text{DEP}}}{\dot{Q}_{\text{GEN}} + P_{\text{PUMP}}} \quad \text{Gl.1-3}$$

$$\text{COP}_C = \frac{\dot{Q}_{\text{EVA}}}{\dot{Q}_{\text{GEN}} + P_{\text{PUMP}}} \quad \text{Gl.1-4}$$

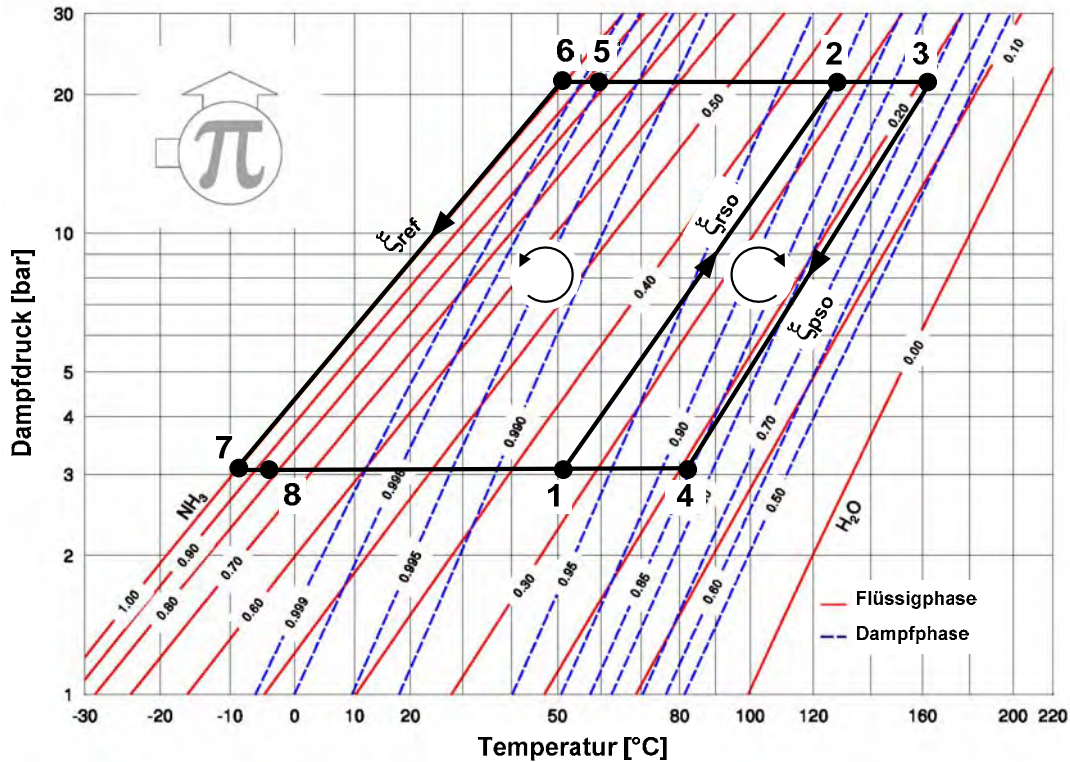


Abbildung 1-4: Darstellung eines einstufigen Absorptionswärmepumpen-Prozesses im log p vs. 1/T Diagramm (Diagramm-Quelle: <http://www.mrc-eng.com/aquaammonia.htm>, 12.03.2008)

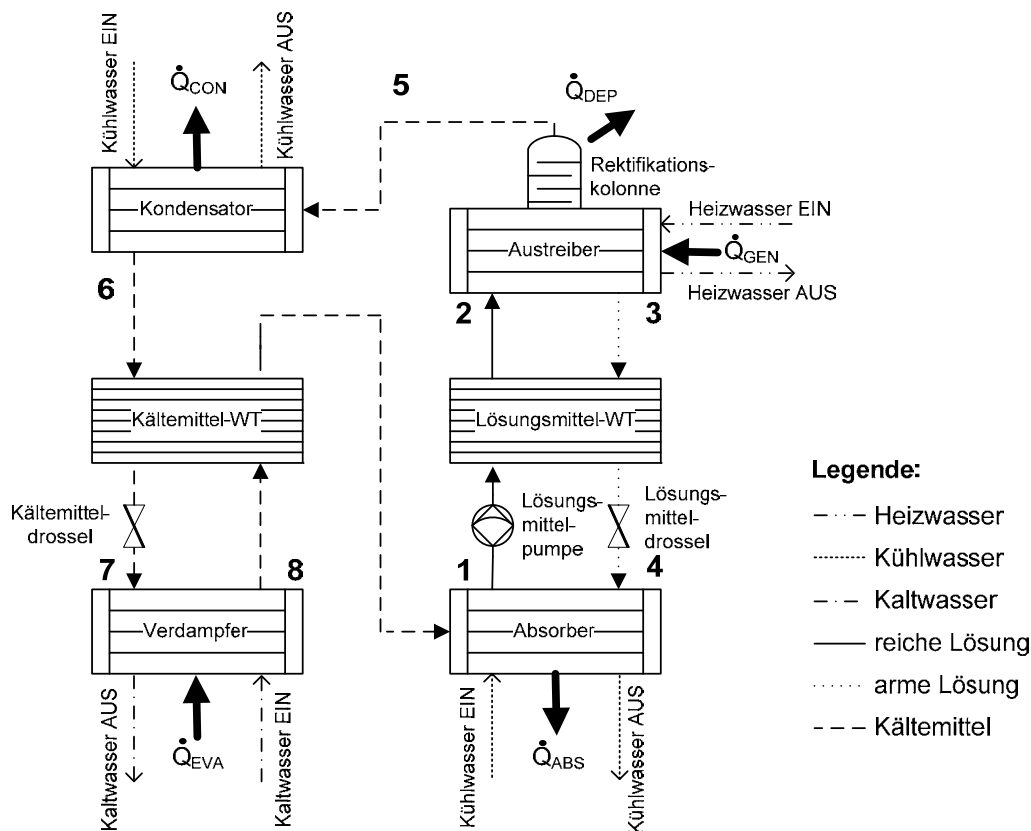


Abbildung 1-5: Schaltbild einer einstufigen Absorptionswärmepumpe mit internen Wärmetauschern und Rektifikation

Vernachlässigt man in Gl.1-3 und Gl.1-4 die Pumpenleistung, die ja nur einen geringen Prozentsatz der Austreiberleistung ausmacht, so erkennt man, dass natürlich auch im Heizbetrieb die Effizienz der Anlage hauptsächlich von der Verdampferleistung abhängt (Gl.1-5).

$$\text{COP}_H \approx 1 + \frac{\dot{Q}_{\text{EVA}}}{\dot{Q}_{\text{GEN}}} \quad \text{Gl.1-5}$$

Weitere wichtige Größen zur Beschreibung des Absorptionswärmepumpenprozesses sind die Entgasungsbreite ( $\Delta\xi$ ) und der spezifische Lösungsumlauf ( $f$ ) – vgl. Gl.1-6 und Gl.1-7. Die Entgasungsbreite gibt die Differenz der Ammoniakkonzentration der reichen ( $\xi_{\text{rso}}$ ) und armen Lösung ( $\xi_{\text{pso}}$ ) an und der spezifische Lösungsumlauf gibt das Verhältnis der Massenströme von reicher Lösung ( $\dot{m}_{\text{rso}}$ ) zu Kältemittel ( $\dot{m}_{\text{ref}}$ ) an.

$$\Delta\xi = \xi_{\text{rso}} - \xi_{\text{pso}} \quad \text{Gl.1-6}$$

$$f = \frac{\dot{m}_{\text{rso}}}{\dot{m}_{\text{ref}}} = \frac{\xi_{\text{ref}} - \xi_{\text{pso}}}{\xi_{\text{rso}} - \xi_{\text{pso}}} \quad \text{Gl.1-7}$$

Absorptions-Heizwärmepumpen sind in Bezug auf ihre Anlagenteile mit Absorptionskältemaschinen identisch. Es ergeben sich aber aufgrund der unterschiedlichen Temperaturniveaus von Wärmesenke und Wärmequellen unterschiedliche Prozessbedingungen. Weiters ist der Betriebsbereich bei Absorptionskältemaschinen meist in einem relativ engen Temperaturbereich fixiert. Absorptionswärmepumpen zur Gebäudeheizung müssen sich an das Temperaturniveau der Außenluft bzw. einer anderen Umgebungswärmequelle und an die geforderten Vor- und Rücklauftemperaturen des Heizungssystems anpassen und haben diesbezüglich einen wesentlich breiteren Betriebsbereich. Darüber hinaus ist der Leistungsbedarf bei der Gebäudeheizung, abhängig von der Außentemperatur, sehr unterschiedlich, sodass eine Leistungsregelung notwendig ist, um Verluste im Zusammenhang mit Ein- und Ausschaltvorgängen zu vermeiden.

In Abbildung 1-6 sind in einem  $\log(p)$  vs.  $1/T$  Diagramm beispielhaft zwei AWP-Prozesse mit Wärmequellen und Wärmesenkentemperaturen für eine typische Kühl- und Heizanwendung eingetragen. Wie daraus ersichtlich ist, verändern sich dabei die Ammoniakkonzentrationen und das notwendige Temperaturniveau der Hochtemperatur-Wärmequelle beträchtlich.

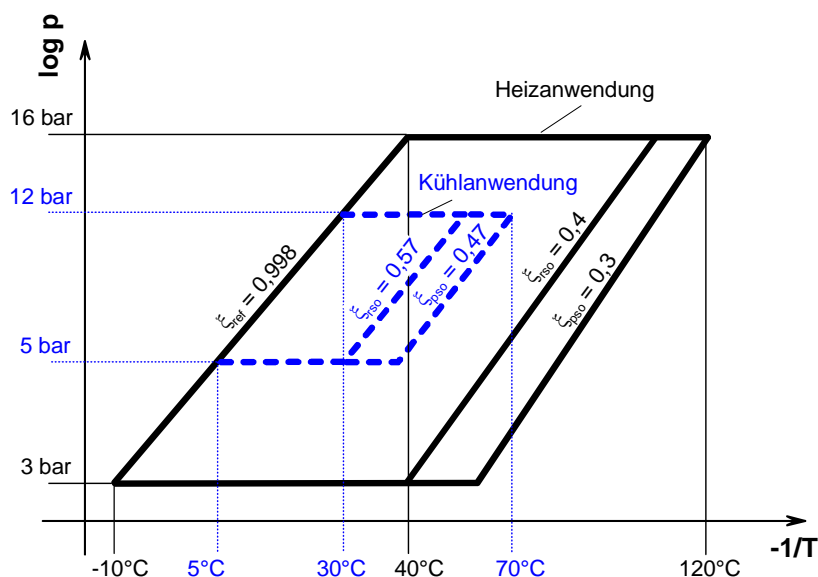


Abbildung 1-6: Verschiebung der Konzentrationen im  $\log(p)$  vs.  $1/T$  Diagramm bei Änderung der Wärmequellen und Wärmesenkentemperatur

## 1.4 Das Projekt „InnovAP“

Wie in der Einleitung diskutiert weisen Absorptionswärmepumpen ein erhebliches Potential zur Energieeinsparung und zur Reduktion der CO<sub>2</sub>-Emissionen auf!

Dies kann

- durch die Reduktion des Primärenergiebedarfes aufgrund der erhöhten Effizienz, wie z.B. bei Gas-Absorptionswärmepumpen für die Gebäudeheizung,
- durch die verstärkte Nutzung von erneuerbaren Energieträgern, wie bei der Solaren Kühlung oder beim Kühlen mittels Biomasse
- oder durch die Nutzung von anderweitig nicht nutzbarer Abwärme, z.B. in industriellen Anwendungen mittels Wärmetransformator

genutzt werden.

Damit tragen Absorptionswärmepumpen erheblich zu den Zielen der Programmlinie „Energiesysteme der Zukunft“ bei.

Das übergeordnete Ziel des Projektes „InnovAP“ war es, die Effizienz von Absorptionswärmepumpensystem für unterschiedlichste Anwendung wie z.B. „Solare Kühlung“ oder „Wärmetransformation“ zu verbessern und nach neuen Wegen der Umsetzung zu Suchen. Durch alternative Konzepte bzw. Arbeitsstoffe soll das Einsatzgebiet von Absorptionswärmepumpen erhöht und das Potential dieser umweltfreundlichen Technologie ausgeschöpft werden.

Es wurden folgende innovative Wärmepumpenkonzepte untersucht, miteinander und mit dem Stand der Technik verglichen:

- Kondensierende „Hilfsstoffe“ im Kältemittelkreis,
- Prozesse mit teilweisen Mischungslücken im Lösungskreis und
- NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O AWP-Prozess mit Zusätzen (z.B.: NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O/NaOH)

Mittels in diesem Projekt entwickelten Computermodellen konnten die komplexen thermodynamischen Zusammenhänge innerhalb einer Absorptionswärmepumpe mit Mehrstoffsystemen detailliert untersucht werden.

Weiters konnte mittels experimenteller Untersuchungen mit dem Dreistoffsystem NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O/NaOH die prinzipielle technische Umsetzbarkeit dieses Prozesses aber auch mögliche Grenzen und Probleme gezeigt werden.

## 2 VERWENDETE METHODE UND DATEN

Für die Untersuchung von heute nicht üblichen „innovativen“ Absorptions-WärmePump (AWP)-Prozessen bieten sich thermodynamische Prozessrechnungen an. Mittels leistungsfähiger Simulationsprogramme für unterschiedlichste verfahrenstechnische Prozesse und ausgereifte Methoden zur Berechnung der Stoffwerte können verschiedene Varianten von Absorptionswärmepumpen mit relativ geringem Aufwand detailliert untersucht werden.

Aufbauend auf einer Literaturrecherche für Stoffwerte, Prozesse und Simulationsumgebungen wurden Prozessrechnungen mit dem Softwarepaket ASPEN Plus™ (2004) durchgeführt. Die Berechnungsmethoden für die verwendeten Stoffdaten wurden mittels Datenregression von aus der Literatur bekannten experimentellen Daten verfeinert.

In diesem Kapitel wird kurz die Simulationsoberfläche von ASPEN Plus erläutert und die Berechnung von  $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ -Gemischen diskutiert sowie eine Einführung in die Datenregression gegeben.

### 2.1 Simulationsumgebung ASPEN Plus

ASPEN Plus™ wird in der letzten Zeit häufig zur Simulationen von  $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$  AWP-Prozessen verwendet. Die Software ist dafür gut geeignet, da Modelle von verschiedenen verfahrenstechnischen Komponenten bereits integriert sind. ASPEN Plus ermöglicht es den Absorptions-Prozess aus den verfügbaren Komponenten, wie z. B. Rektifikationssäule, Absorber, Mischer, Abscheider, Wärmetauscher, Pumpe, Ventil, usw., zusammensetzen. Ein Beispiel einer konventionellen  $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$  AWP ist in Abbildung 2-1 dargestellt.

Viele Arbeitsstoffe mit den dazugehörigen Stoffeigenschaften können aus der integrierten ASPEN-Bibliothek ausgewählt werden. Die zur Berechnung notwendigen binären Parameter der einzelnen Gemische können zusätzlich durch Regression aus experimentellen Daten berechnet und modifiziert werden.

Jede Komponente des Kreislaufes kann für die benötigten Randbedingungen definiert werden und mittels verschiedener Sensitivitätsanalysen detailliert untersucht werden. Die Simulationsergebnisse können in Form von Tabellen oder in Diagrammen dargestellt werden.

#### 2.1.1 Stoffwertberechnung für $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ in ASPEN Plus

In ASPEN Plus besteht die Möglichkeit für Ammoniak und Wasser ein „Property Data Packages“ zu importieren, welches dann die Methode zur Stoffwertberechnung vorgibt, oder den sogenannten „Electrolyte Wizard“ zu verwenden. Nachfolgend sollen die Ergebnisse beider Methoden mit den Ergebnissen aus dem Softwareprogramm EES (EES, 2006) verglichen werden. Im Programm EES ist eine Procedure enthalten, die es ermöglicht die thermodynamischen Stoffwerte von  $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ -Gemischen zu berechnen. Die verwendeten Korrelationen sind in Ibrahim und Klein (1993) beschrieben und werden in der Fachliteratur häufig für die Simulation von  $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ -AWP herangezogen.

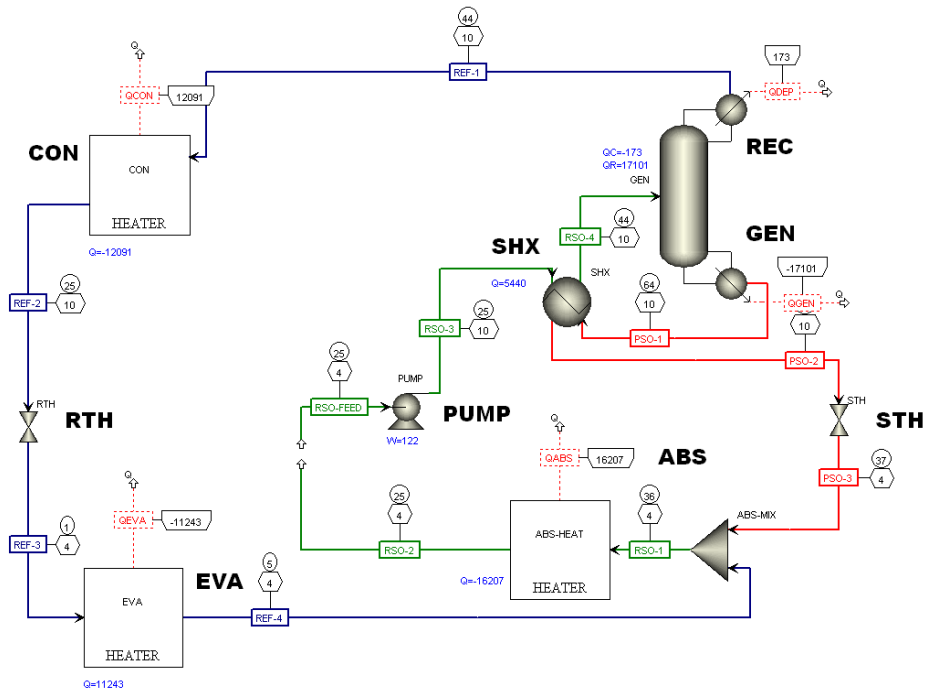


Abbildung 2-1 ASPEN-Simulation-Fließbild für eine  $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ -Absorptionswärmepumpe

## 2.1.2 Vergleich der Siede- und Taukurven

Mittels ASPEN Plus wurden für das binäre System  $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$  die Siede- und Taukurven für verschiedene Drücke berechnet, wobei einmal die Methode aus dem importierten „Property Data Package“ und einmal die mittels „Electrolyte Wizard“ erstellte Methode verwendet wurde. Die Ergebnisse wurden den mittels EES berechneten Ergebnissen gegenüber gestellt. In Abbildung 2-2 ist das Ergebnis des Vergleiches von ASPEN mittels „Electrolyte Wizard“-Methode und EES bei 1 und 26 bar dargestellt und in Abbildung 2-3 ist das Ergebnis des Vergleiches von ASPEN mittels „Property Data Package“ und EES bei 1 und 26 bar dargestellt.

Während die Berechnungen mittels ASPEN „Elec Wizard“ insbesondere bei 26 bar große Abweichungen zu den EES Ergebnissen zeigen, sind die Unterschiede zw. der ASPEN „Property Data Package“-Methode und EES relativ gering.

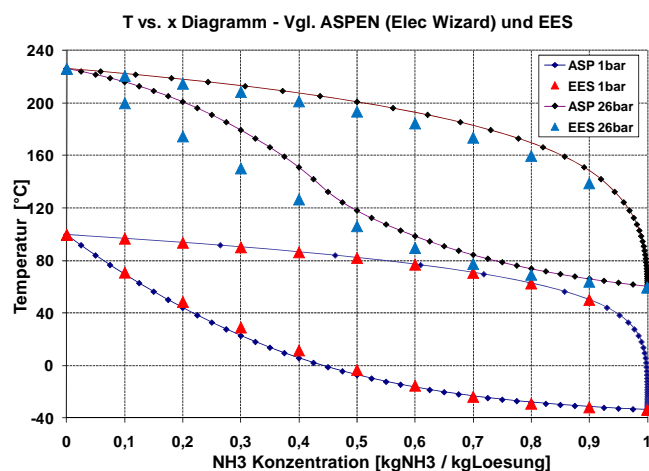


Abbildung 2-2: Siede- und Taukurven bei 1 und 26 bar berechnet mittels ASPEN (Elec Wizard) und EES



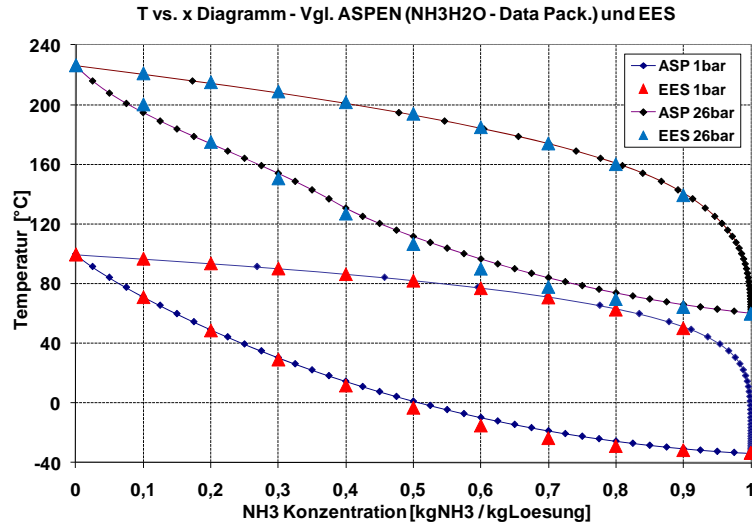


Abbildung 2-3: Siede- und Taukurven bei 1 und 26 bar berechnet mittels ASPEN (Property Data Package) und EES

Aus den Ergebnissen des Vergleiches der beiden Programme EES und ASPEN Plus kann einerseits geschlossen werden, dass ASPEN Plus prinzipiell geeignet ist, um  $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$  Stoffwerte zu berechnen. Andererseits ist die sorgfältige Auswahl der Methoden zur Stoffwerteberechnung essentiell. Um gesicherte Aussagen über Mehrstoffsysteme machen zu können, sind zusätzlich experimentelle Daten bzw. Daten aus der Literatur notwendig damit notwendige Modell-Parameter berechnet werden können.

Weiters ist es auch zu erwähnen, dass für die untersuchten Mehrstoffsysteme keine kalorischen Messdaten (z.B. Enthalpien) gefunden werden konnten. Dies führt dazu, dass die Simulationsergebnisse mit gewissen Unsicherheiten behaftet sind.

## 2.2 Regression von Stoffdaten

Die Daten-Regression gleicht die vom Benutzer festgelegten Modellparameter an experimentelle Daten an und erfolgt im Anschluss an die Auswahl der geeigneten Stoffwerteberechnungsmethode für das vorliegende System.

Zur Berechnung von Stoffwerten werden verschiedene mathematische Methoden verwendet, die sich aus unterschiedlichen Modellen zusammensetzen. In ASPEN Plus versteht man unter einer Stoffwerteberechnungsmethode die Gesamtheit an unterschiedlichen Modellen mit deren Hilfe thermodynamische Stoffeigenschaften (Enthalpien, Dampfdrücke, Fugazitäten, Dichten etc.) sowie auch Transporteigenschaften (z.B. Viskositäten, Wärmeleitfähigkeiten) berechnet werden können.

Ein häufig verwendetes Modell, um den Dampfdruck zu berechnen, ist z.B. jenes von Antoine/Wagner; bei der Bestimmung von Verdampfungswärmen wird oft auf Watson/DIPPR zurückgegriffen. Um zu den Fugazitäten zu gelangen, wird die flüssige Phase elektrolytischer Lösungen meistens mit Aktivitätskoeffizientenmodellen (ENTRL, Pitzer) beschrieben, während für den Dampfzustand empirische Zustandsgleichungen (Redlich-Kwong, Helgeson) verwendet werden.

All jene Modelle beinhalten eine gewisse Anzahl „interner“ Parameter, die für einen Stoff bzw. für ein Stoffgemisch (z.B. Binärparameter) bestimmt werden müssen, um die entsprechenden Stoffwerte zu berechnen. ASPEN Plus verfügt über eine sehr große interne

Datenbank, in der unzählige Parameter für unterschiedliche Stoffsysteme enthalten sind. Zusätzlich können nicht vorhandene Parameter mittels „Schätzmethoden“ geschätzt werden.

Wenn für ein bestimmtes System experimentelle Daten verfügbar sind, können die benötigten Parameter für ein vorher definiertes Modell aus den Messwerten mittels „Daten-Regression“ bestimmt werden. Üblicherweise sind die Stoffwerte, die mittels regressierten Parametern aus experimentellen Messdaten ermittelt werden, für einen bestimmten Bereich genauer, als jene, die aus den in ASPEN verfügbaren Parametern berechnet werden, da diese für einen größeren Bereich gültig sind. Daher wurden überall dort, wo Messdaten in der Literatur zu finden waren, die notwendigen Parameter mittels Regression bestimmt.

Vor Beginn jeder thermodynamischen Simulation der verschiedenen Kreisläufe wurde im Rahmen von „InnovAP“ immer eine umfassende Literaturrecherche durchgeführt, um einerseits Vergleichsdaten für die eigenen Simulationsergebnisse zu erhalten, und andererseits Messdaten, die die Basis für eine Daten-Regression sind, ausfindig zu machen. Bei den Messdaten kann es sich um Dampf-Flüssig-Gleichgewichtsdaten, Daten über osmotische Koeffizienten, Aktivitätskoeffizienten, Enthalpien, Löslichkeiten, Wärmekapazitäten, Dichten etc. handeln. Am häufigsten werden binäre Parameter mittels einer Aktivitätskoeffizientenmethode hergeleitet. Dazu eignen sich Stoffdaten über Phasengleichgewichte, osmotische Koeffizienten, Aktivitätskoeffizienten und Dampfdrücke des Lösungsmittels.

Die im Rahmen von „InnovAP“ in Betracht kommenden thermodynamischen Methoden sind z.B. ENRTL, NRTL oder Soave-Redlich-Kwong. Z.B. wurde für die Untersuchung des Einstein-Szilard Prozesses (vgl. Abschnitt 3.2.1) mit dem Gemisch  $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}/\text{C}_4\text{H}_{10}$  die Soave-Redlich-Kwong Methode ausgewählt. Die binären Parameter des Stoffpaars  $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$  wurden aus der ASPEN-Datenbank entnommen und die des Gemisches  $\text{NH}_3/\text{C}_4\text{H}_{10}$  und  $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_4\text{H}_{10}$  wurden aus in der Literatur gefundenen Messdaten regressiert.

Obwohl bei der Auswahl der Methode und der Regression der Stoffwerte mit großer Sorgfalt vorgegangen wurde, sind die Ergebnisse der thermodynamischen Simulationen mit gewissen Unsicherheiten verbunden. Diese ergeben sich einerseits dadurch, dass nicht ausreichend Stoffwerte zur Verfügung standen, wie z.B. bei der Berechnung der Enthalpie, und andererseits dadurch, dass auch durch die Regression keine 100% Anpassung an die Messdaten möglich ist. Aus diesen Gründen, und weil in einer thermodynamischen Simulation reale Phänomene, wie z.B. geänderte Reaktionskinetik, Entnetzungserscheinungen, Korrosion usw., nicht berücksichtigt werden, sind weiter hin experimentelle Untersuchungen notwendig.

### 3 PROZESSBESCHREIBUNG UND THERMODYNAMISCHE SIMULATION

In diesem Kapitel werden die im Rahmen des Projektes untersuchten alternativen AWP-Prozesse kurz beschrieben, die durchgeführten Arbeiten erläutert und die Untersuchungsergebnisse diskutiert und interpretiert.

#### 3.1 Übersicht untersuchte Prozesse

Im Rahmen des Projektes „InnovAP“ wurden folgende Wärmepumpenkonzepte mittels thermodynamischer Simulation in ASPEN Plus untersucht und mit konventionellen Prozessen (vgl. Abbildung 2-1) verglichen:

1. Prozesse mit kondensierenden Hilfsstoffen im Kältemittelkreis
  - Kreislauf von Einstein und Szilard
  - Kreislauf von Rojey
2. Prozesse mit teilweisen Mischungslücken im Lösungskreis
  - Prozesse mit unterer kritischer Entmischungstemperatur (UKE)
  - Prozesse mit oberer kritischer Entmischungstemperatur (OKE)
3. NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O AWP-Prozess mit Zusätzen

#### 3.2 Prozesse mit kondensierenden Hilfsstoffen im Kältemittelkreis

Neben dem bekannten Prozess der Diffusions-Absorptionswärmepumpe (Prozess von Platen und Munters), welcher ein nicht kondensierbares Hilfsgas (meist Wasserstoff oder Helium) verwendet, wurden in der Vergangenheit auch andere Vorschläge für Absorptions-Wärmepumpen-Prozesse gemacht.

In den Arbeiten von Einstein und Szilard (Einstein und Szilard, 1930) sowie von Rojey (Rojey, 1975) wird ein Hilfsstoff verwendet, der im Prozess kondensiert und wieder verdampft wird.

##### 3.2.1 Kreislauf von Einstein und Szilard

Die Idee von Einstein und Szilard hinter diesem AWP-Prozess war es, einen Kreislauf zu realisieren, in dem nur ein Druckniveau herrscht, wobei die Verdampfung und die Absorption aufgrund der Partialdruckunterschiede auf unterschiedlichen Temperaturniveaus erfolgen.

##### Prozessbeschreibung und Literaturrecherche

Für den Einstein und Szilard Prozess wird meist das Dreistoffgemisch C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>/H<sub>2</sub>O/NH<sub>3</sub> vorgeschlagen, wobei Ammoniak als Hilfsstoff, Wasser als Absorptionsmittel und Butan (C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>) als Kältemittel fungieren (Abbildung 3-1). Für den Antrieb des Prozesses benötigt man keine mechanische Arbeit. Der im Vergleich zu einer konventionellen NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O-AWP kleinere apparative Aufwand stellt einen weiteren Vorteil dar.

Prinzipiell arbeitet der Prozess mit zwei gut löslichen Stoffen welche den Hilfsstoff und das Absorptionsmittel bilden (z.B. Ammoniak und Wasser) und mit einem in der Lösung nicht

mischbaren Kältemittel (z.B. Butan). Im Verdampfer (EVA) wird der Partialdruck des Butans durch die Anwesenheit von dampfförmigem Ammoniak soweit gesenkt, dass es verdampft und Wärme auf tiefem Temperaturniveau aufnimmt. Die entstehende Dampfmischung aus Ammoniak und Butan gelangt in den Absorber (ABS). Im Absorber wird das Ammoniak in der armen Lösung unter Wärmeabfuhr auf mittlerem Temperaturniveau absorbiert und der Partialdruck des Butans steigt soweit an, dass es kondensiert. Das flüssige Butan strömt zurück in den Verdampfer und die entstandene reiche Lösung aus Ammoniak und Wasser strömt in den Austreiber (GEN). Dort wird das Ammoniak aus der reichen Lösung durch Zufuhr von Wärme auf hohem Temperaturniveau ausgetrieben und gelangt dann wieder zurück in den Verdampfer.

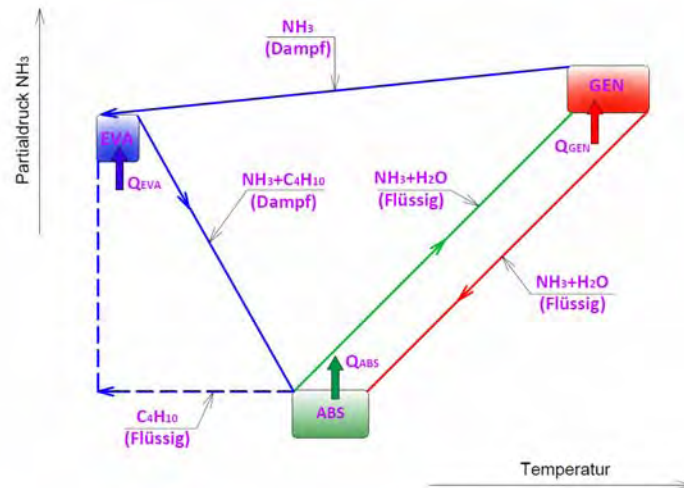


Abbildung 3-1: Kreislauf von Einstein und Szilard im Lösungsfeld

Der Kreislauf kann sowohl für den Kühlbetrieb (Delano, 1998) als auch für den Heizbetrieb (Schaefer, 2000) verwendet werden. Delano (1998) untersuchte verschiedene Stoffsysteme für den Einstein-Szilard Prozess (Abbildung 3-2). Die besten rechnerischen Ergebnisse weisen die Gemische von Isobutan und Butan mit Wasser und Ammoniak auf, wobei die erreichbaren COPs vergleichsweise gering sind.

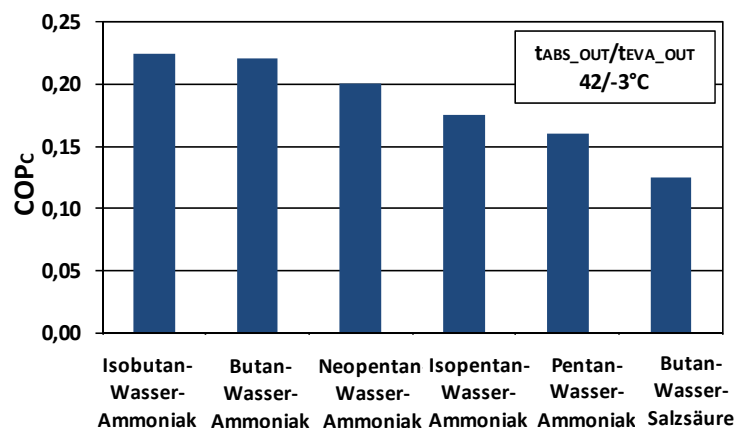


Abbildung 3-2: Effizienz des Kreislaufes von Einstein und Szilard mit verschiedenen Stoffgemischen bei Absorber-/Verdampfer-Austrittstemperaturen ( $t_{ABS\_OUT}/t_{EVA\_OUT}$ ) von 42/-3°C (gem. Delano, 1998)

Mejbri et al. (2005) haben in Ihrer Arbeit gezeigt, dass die in den Simulationsrechnungen von Delano (1998) ausgewählten Druckniveaus eigentlich zu gering sind, um Butan im Absorber kondensieren zu können. Dadurch würden die in Abbildung 3-2 dargestellten COPs noch geringer ausfallen.

Die technische Machbarkeit wurde von Delano (1998) in einer Laboranlage gezeigt. Die Anlage wurde 200 Stunden lang bei einer Verdampfertemperatur von ca.  $-2\text{ }^{\circ}\text{C}$  und einer Absorbtemperatur von ca.  $21\text{ }^{\circ}\text{C}$  betrieben. Leider wurden aber in der Literatur keine Angaben bezüglich der erreichten Effizienz gemacht.

### Thermodynamische Simulation am IWT

Um ein mögliches Verbesserungspotential identifizieren zu können wurde mittels ASPEN Plus zuerst ein aus der Literatur bekannter Prozessaufbau simuliert und die Ergebnisse wurden mit den Literaturwerten verglichen. Zur Stoffdatenberechnung wurde die Redlich-Kwong-Soave Zustandsgleichung mit Boston-Mathias Modifikationen verwendet. Zusätzlich dazu wurden die binären Parameter des Stoffgemisches Ammoniak-Butan aus den experimentellen VLE-Daten von Wilding et al. (1996) berechnet. Die regressierten binären Parameter des Zweistoffgemisches Ammoniak-Butan gelten für den Temperaturbereich von  $0\text{-}50^{\circ}\text{C}$ . Die Abweichung zwischen den berechneten und gemessenen Werten liegt im Bereich von  $-8$  bis  $+3\%$ .

Im Rahmen des Projektes „InnovAP“ wurden sowohl der einfache Einstein-Szilard Prozess als auch eine Variante mit zweistufiger Absorption untersucht. Die Verwendung der zweistufigen Absorption ermöglicht es, den Hilfsstoff und das Kältemittel stufenweise bei unterschiedlichen Partialdrücken zu kondensieren. Der Absorber stellt dabei eine zweistufige Bodenkolonne dar. Vom Verdampfer (EVA) strömt ein dampfförmiges Gemisch von Ammoniak und Butan zum Absorber. Die Dampfmenge von Ammoniak und Butan tritt mit einem bestimmten  $\text{NH}_3$ -Partialdruck in die erste Absorptionsstufe (ABS-1) ein. Ein Teil des Ammoniak-Dampfes wird durch die aus der zweiten Absorptionsstufe (ABS-2) kommende Ammoniak-Wasser Lösung absorbiert. Die übrig bleibende Dampfmenge von Ammoniak und Butan strömt weiter in die zweite Absorptionsstufe (ABS-2). Dort wird das Ammoniak vollständig absorbiert. Dadurch erhöht sich der Partialdruck von Butan, sodass es kondensiert.

Im Vergleich zum Prozess mit einstufiger Absorption erhöht sich der mittlere Partialdruck des Ammoniaks im Absorber und gleichzeitig sinkt die mittlere Austreibertemperatur.

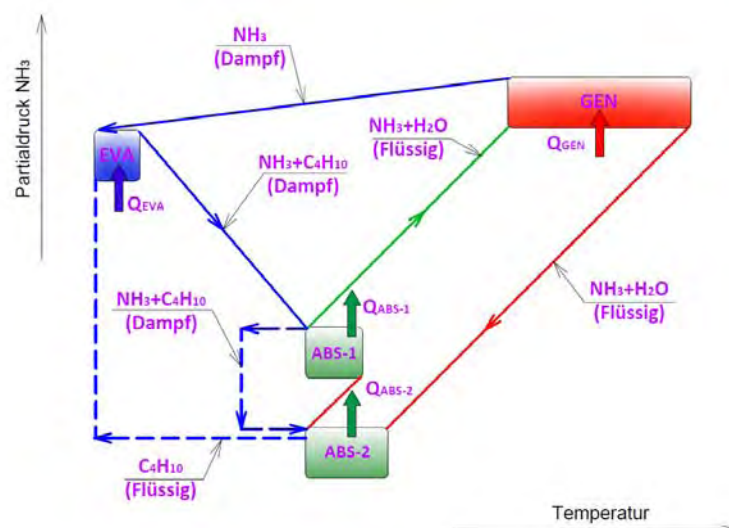


Abbildung 3-3: Kreislauf von Einstein und Szilard mit zweistufiger Absorption

Da im Verdampfer des Einstein-Szilard Prozesses zusätzlich zum Kältemittel ein Hilfsstoff vorhanden ist, erfolgt die Verdampfung bei einer gleitenden Temperatur, außer das Kältemittel/Hilfsstoff Gemisch weist eine azeotrope Konzentration auf. Im azeotropen Punkt

(53 Gew.-%  $\text{NH}_3$  und 47 Gew.-%  $\text{C}_4\text{H}_{10}$ ) verhält sich das  $\text{NH}_3/\text{C}_4\text{H}_{10}$ -Gemisch bei Phasenumwandlung wie ein Reinstoff.

Um den Kreislauf von Einstein und Szilard mit einer konventionellen (einstufigen)  $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$  AWP vergleichen zu können, wurde der Prozess so simuliert, dass im Verdampfer das Verhältnis von Ammoniak zu Butan dem azeotropen Gemisch entspricht. Da aber geringe Mengen an Wasser vorhanden sind ergibt sich im Verdampfer eine ähnliche Temperaturgleitung wie bei einer  $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$  AWP.

Weiters wurde das Druckniveau im Prozess so angepasst, dass die jeweiligen mittleren logarithmischen Temperaturen im Verdampfer gleich sind. Die mittlere logarithmische Temperatur ( $t_{\text{EVA\_LOG}}$ ) gibt die thermodynamische Mitteltemperatur der Wärmeaufnahme durch die Verdampfung an und wurde abschnittsweise (vgl. Gl.3-1) berechnet.

$$t_{\text{EVA\_LOG}} = \sum_{i=1}^n \left( \frac{T_{i;\text{ein}} - T_{i;\text{aus}}}{\ln \frac{T_{i;\text{ein}}}{T_{i;\text{aus}}}} \cdot \frac{\dot{Q}_i}{\dot{Q}_{\text{EVA}}} \right) - 273,15 \quad \text{Gl.3-1}$$

- Mit:  $t_{\text{EVA\_LOG}}$  – mittlere Verdampferleistung [°C];  
 $n$  – Anzahl der Berechnungsabschnitte, in welche der Verdampfer geteilt wurde;  
 $T_{i;\text{ein}}, T_{i;\text{aus}}$  – Eintritts- bzw. Austrittstemperatur des Abschnittes  $i$  [K];  
 $\dot{Q}_i$  – Wärmeleistung des Abschnittes  $i$  [kW];  
 $\dot{Q}_{\text{EVA}}$  – Verdampferleistung [kW].

In Abbildung 3-4 sind die Temperaturverläufe im Verdampfer für eine konventionelle  $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$  AWP und den Einstein-Szilard Prozesses ( $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}/\text{C}_4\text{H}_{10}$ ) dargestellt. Der Temperaturanstieg am Ende der Verdampfung ist auf das in Spuren vorhandene Wasser im Verdampfer zurückzuführen.

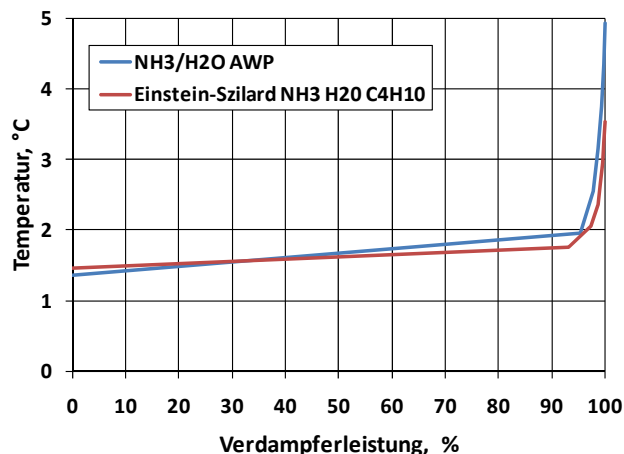


Abbildung 3-4: Vergleich der Temperaturverläufe im Verdampfer eines  $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$  AWP-Prozesses und des Kreislaufes von Einstein und Szilard

In Abbildung 3-5 ist das Ergebnis einiger Simulationen des Kreislaufes von Einstein und Szilard mit ein- (punktierter Linien) und zweistufiger Absorption (strichlierte Linien) sowie einer konventionellen  $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$  AWP (voll ausgezogene Linien) dargestellt. Dabei wurden verschiedene Absorber- und Verdampferleistungen ( $t_{\text{ABS\_OUT}}/t_{\text{EVA\_LOG}} = 25/1,5^\circ\text{C}; 35/1,5^\circ\text{C}$

und 45/1,5°C) angenommen und die Prozesse mit unterschiedlichen Austreibertemperaturen in ASPEN Plus simuliert.

Man erkennt, dass die Verwendung der zweistufigen Absorption zu einer gewissen Erhöhung der Leistungszahl führt und die Antriebswärme für den Prozess auf einem niedrigeren Temperaturniveau zugeführt werden kann. Die Effizienz des Einstein-Szilard Prozesses ist jedoch durchwegs wesentlich kleiner, als jene einer konventionellen NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O AWP. Z.B. bei  $t_{\text{ABS\_OUT}}/t_{\text{EVA\_LOG}}=25/1,5^\circ\text{C}$  weist der Einstein-Szilard Prozess einen COP<sub>C</sub> von ca. 0,19 und die konventionelle NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O AWP von ca. 0,75 auf.

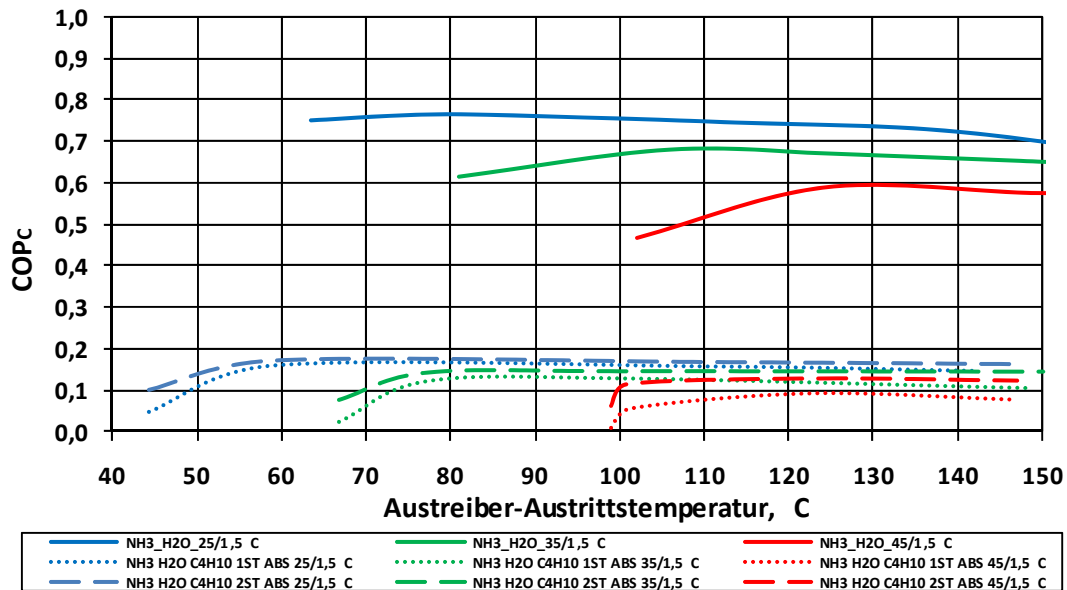


Abbildung 3-5: Abhängigkeit des COPs des Prozesses von Einstein und Szilard (C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>-H<sub>2</sub>O-NH<sub>3</sub>) mit einstufiger und zweistufiger Absorption sowie einer konventionellen NH<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O AWP von Generator-, Absorber- und Verdampfertemperaturen

## Zusammenfassung

Bisher wurde der Kreislauf von Einstein und Szilard noch nicht als kommerzielle Anlage verwirklicht. Der wesentliche Grund dafür dürfte in der vergleichsweise geringen Effizienz liegen.

Die Simulation des Einstein-Szilard Prozess mit C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>/H<sub>2</sub>O/NH<sub>3</sub> zeigte, dass die Effizienz dieses Kreislaufes durch die Verwendung einer zweistufigen Absorption im Vergleich zum Prozess mit einstufiger Absorption steigt. Die maximal erreichbare Leistungszahl für Kühlung von ca. 0,19 bei  $t_{\text{ABS\_OUT}}/t_{\text{EVA\_LOG}}=25/1,5^\circ\text{C}$  ist aber immer noch wesentlich kleiner als jene von konventionellen Absorptionswärmepumpen (ca. 0,75).

Um mit dem Einstein-Szilard Prozess im Vergleich zur konventionellen NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O-AWP konkurrenzfähig zu sein, müsste seine Effizienz wesentlich gesteigert werden. Mit den derzeit bekannten Stoffgemischen scheint der wirtschaftliche Einsatz dieses Prozesses nicht möglich, weshalb das Marktpotenzial derzeit als sehr gering eingeschätzt wird.

### 3.2.2 Kreislauf von Rojey

Der Kreislauf von Rojey (1974) ist ebenfalls ein AWP-Prozess mit kondensierendem Hilfsstoff und kann sowohl als Wärmepumpe (Typ 1), wie auch als Wärmetransformator (Typ 2) verwendet werden.

#### Prozessbeschreibung und Literaturrecherche

Ähnlich dem Einstein-Szilard Prozess kann der Kreislauf von Rojey mit dem Dreistoffgemisch  $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O-C}_4\text{H}_{10}$  betrieben werden. Für dieses Gemisch sind lt. Literatur die höchsten Leistungszahlen zu erwarten. Dabei wird das Butan als Hilfsstoff verwendet, welcher mit dem Ammoniak (Kältemittel) im Verdampfer mitverdampft (vgl. Abbildung 3-6a). Das Wasser dient als Absorptionsmittel.

Die reiche Lösung von Ammoniak und Wasser wird nach dem Absorber (ABS) von der Lösungspumpe (PUMP) auf Hochdruck ( $p_{\text{HP}}$ ) gebracht und strömt in den Austreiber (GEN). Dort wird dem Prozess Wärme ( $Q_{\text{GEN}}$ ) auf hohem Temperaturniveau ( $t_{\text{GEN}}$ ) zugeführt, dadurch wird die reiche Lösung erhitzt und teilweise verdampft. Die übrig bleibende flüssige Phase bildet die arme Lösung und strömt über die Lösungsmitteldrossel (STH), wo sie auf Niederdruck ( $p_{\text{LP}}$ ) entspannt wird, in den Absorber (ABS). Der ausgetriebene Ammoniak-Dampf tritt in den Kondensator (CON) ein, wo er kondensiert, wobei die Wärme auf mittlerem Temperaturniveau ( $Q_{\text{CON}}$ ) abgegeben wird. Das nunmehr flüssige Ammoniak strömt vom Kondensator über die Kältemitteldrossel (RTH), in der es auf Niederdruck ( $p_{\text{LP}}$ ) entspannt wird, in den Verdampfer (EVA). Vor dem Verdampfer mischt sich das großteils flüssige Ammoniak mit dem aus dem Absorber kommenden flüssigen Butan. Im Verdampfer verdampft zunächst das Ammoniak und das Butan verdunstet dann in die vorherrschende Ammoniak-Atmosphäre, da dort der Partialdruck des Butans unter dem Sättigungsdruck liegt. Weil im Vergleich zu einer konventionellen AWP nicht nur das Ammoniak sondern auch eine gewisse Menge an Butan verdampft, erhöht sich die Leistung des Verdampfers, bei gleicher Ammoniakmenge aus dem Austreiber. Der Verdampfungsvorgang findet aber bei gleitender Temperatur statt und nicht wie es bei reinem Ammoniak der Fall wäre bei einer konstanten Temperatur. Der Partialdruck des Ammoniaks im Verdampfer wird durch die Anwesenheit von Butan kleiner als der Niederdruck ( $p_{\text{LP}}$ ) und beträgt am Austritt  $p_{\text{EVA}}$ . Nach dem Verdampfer tritt die Dampf Mischung von Ammoniak und Butan in den Absorber und das Ammoniak wird durch die arme Lösung absorbiert. Dabei steigt der Partialdruck des Butans und es kondensiert. Der Partialdruck von Ammoniak im Absorber ist kleiner als der im Verdampfer und beträgt  $p_{\text{ABS}}$ . Die bei der Absorption entstehende Wärme ( $Q_{\text{ABS}}$ ) wird auf mittlerem Temperaturniveau abgegeben. Die Entmischung der Stoffe erfolgt im unteren Teil des Absorbers.

Die Anwesenheit des Butans im Kreis zwischen dem Verdampfer und Absorber führt einerseits zur Erhöhung der Verdampfer- und Absorberleistung, andererseits wird aber Ammoniak bei einem niedrigeren Druck als im Prozess ohne Hilfsstoff absorbiert, was eine Erhöhung der mittleren Austreibertemperatur oder eine Verkleinerung der Entgasungsbreite zur Folge hat.

Gemäß Coronas et al. (1990, 1995) kann der Absorber zweistufig ausgeführt werden. Dabei werden wie beim Einstein-Szilard Prozess das Kältemittel und der Hilfsstoff bei unterschiedlichen bzw. gleitenden Partialdrücken ( $p_{\text{ABS-1}}$  und  $p_{\text{ABS-2}}$ ) kondensiert und die notwendige Antriebstemperatur wird kleiner als bei einstufiger Absorption (vgl. Abbildung 3-6b).



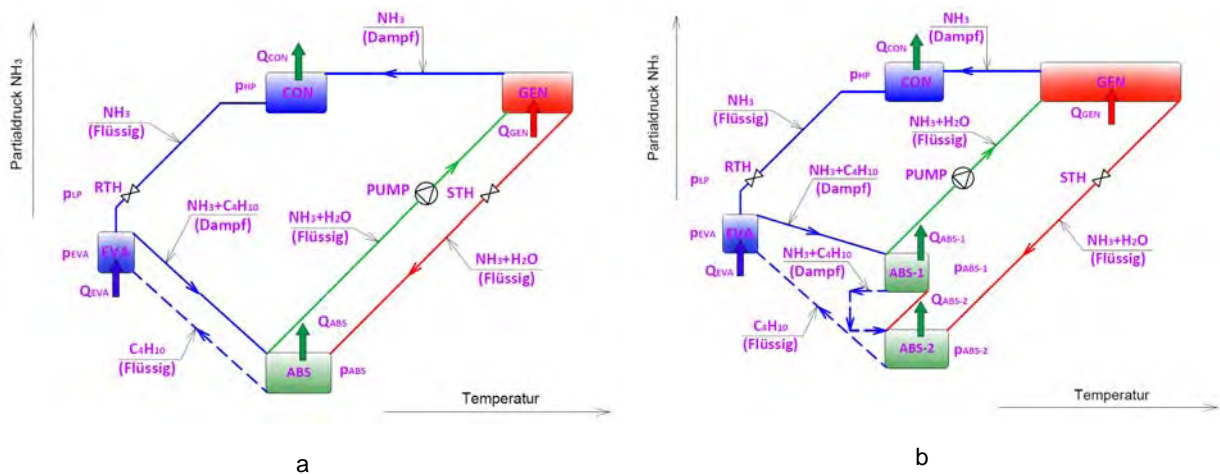


Abbildung 3-6: Kreislauf von Rojey im Lösungsfeld: a - mit einstufiger Absorption; b- mit zweistufiger Absorption

Nichtsdestotrotz ist der Partialdruck von Ammoniak im zweistufigen Absorber des Rojey Prozesses kleiner als der in dem Absorber einer  $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$  AWP. Dies führt dazu, dass die minimale Austreibertemperatur, die zum Antrieb des Rojey Prozesses notwendig ist, größer als jene in einer einstufigen  $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$  AWP wird.

Der Kreislauf von Rojey mit ein- und zweistufiger Absorption wurde mit einer einstufigen  $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$  AWP von Coronas (1995) rechnerisch verglichen. Die Prozesse wurden bei Absorber/Verdampfer-Austrittstemperaturen ( $t_{\text{ABS\_OUT}}/t_{\text{EVA\_OUT}}$ ) von  $30/5^\circ\text{C}$  berechnet. Der Niederdruck betrug dabei 4 bar. Wie aus Abbildung 3-7 anschaulich hervorgeht, weist die Modifikation des Kreislaufes von Rojey mit zweistufiger Absorption eine um bis zu 30% höhere Leistungszahl gegenüber einer konventionellen einstufigen  $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$  AWP auf. Mit einstufiger Absorption ist die Effizienz aber um ca. 20% geringer als bei einer konventionellen  $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$

Bei den von Coronas (1995) veröffentlichten Ergebnissen ist zu beachten, dass der Niederdruck für alle Prozesse gleich war. Dadurch waren aber die Temperaturverläufe im Verdampfer, aufgrund der Anwesenheit des Butans, für die drei Varianten unterschiedlich, was einen fairen Vergleich erschwert.

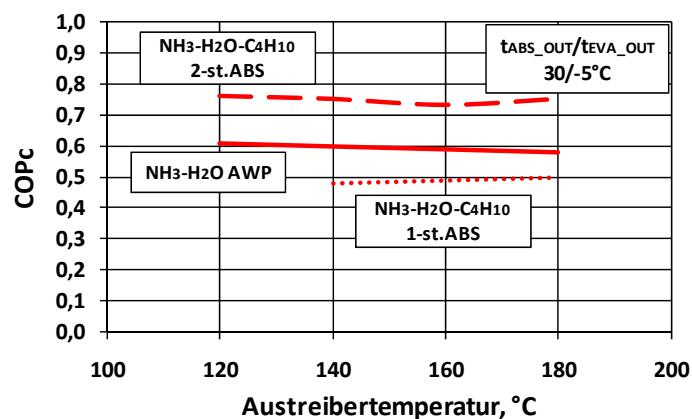


Abbildung 3-7: Vergleich der Leistungszahlen des Kreislaufes von Rojey mit ein- und zweistufiger Absorption mit einer  $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$  AWP (gem. Coronas, 1995)

Dass der Kreislauf technisch realisierbar ist, haben Cheron und Rojey (1986) nachgewiesen. Zwei Laboranlagen mit Wärmeleistungen von 100 und 300 kW wurden getestet, wobei im Betrieb mit Hilfsstoff eine Erhöhung der Leistungszahl um ca. 15% im Vergleich zum Betrieb ohne Hilfsstoff gemessen wurde. Die Autoren verwiesen aber auch darauf, dass es Probleme bei der Entmischung von Butan und der reiche Lösung gab.

Von verschiedenen Autoren (Rojey, 1975, 1979, 1983a, b, 1985; Rojey und Cohen, 1982a, b, 1984a, b; Rojey et al., 1983) wurden zahlreiche andere Arbeitsstoffe für den Kreislauf untersucht. Die höchsten Leistungszahlen wurden dabei für ein Gemisch aus Kohlendioxid (Kältemittel), wässriger Lösung von Diethanolamin (DEA) (Absorptionsmittel) und Isopentan (Hilfsstoff) angegeben (Rojey und Cheron, 1984a).

Um den Hochdruck, der beim reinen Kältemittel  $\text{CO}_2$  sehr hoch liegt, zu senken, wurde in dem Prozess das Resorptionsprinzip angewendet (Abbildung 3-8). Dabei wird über eine zusätzliche Pumpe Lösungsmittel zwischen dem „Verdampfer“ und „Kondensator“ zirkuliert und das eigentliche Kältemittel ( $\text{CO}_2$ ) wird im „Kondensator“ im Lösungsmittel (DEA) absorbiert und im „Verdampfer“ aus dem Lösungsmittel ausgetrieben.

Lt. Rojey und Cheron (1984b) liegt der  $\text{COP}_H$  (Leistungszahl für Heizung) des Kreislaufes bei 2,03 (im Betrieb mit Hilfsstoff) und bei 1,87 (im Betrieb ohne Hilfsstoff) bei einem Temperaturhub von 40 K ( $t_{\text{ABS\_OUT}}/t_{\text{EVA\_OUT}}=40/0^\circ\text{C}$ ). Da aber keinerlei Angaben bezüglich der Berechnungsmethoden gemacht wurden, sind diese Ergebnisse hinsichtlich möglicher Unsicherheiten zu hinterfragen.

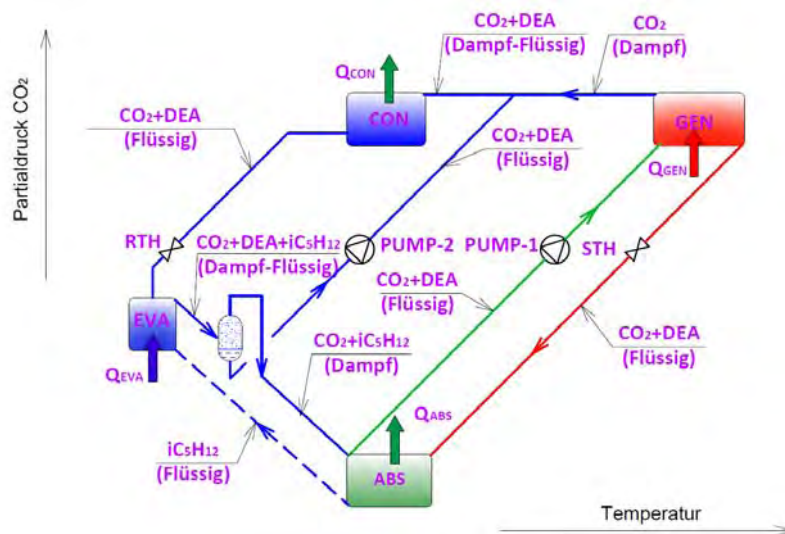


Abbildung 3-8: Kreislaufes von Rojey nach dem Resorptionsprinzip mit dem Stoffgemisch  $\text{CO}_2/\text{DEA}/i\text{C}_5\text{H}_{12}$

## Thermodynamische Simulation am IWT

Der Kreislauf von Rojey mit zweistufiger Absorption wurde im Rahmen von „InnovAP“ mit den beiden bekannten Gemischen Ammoniak/Wasser/Butan ( $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}/\text{C}_4\text{H}_{10}$ ) und Kohlendioxid/Diethanolamin/Isopentan ( $\text{CO}_2/\text{DEA}/i\text{C}_5\text{H}_{12}$ ) mittels ASPEN Plus simuliert und die Simulationsergebnisse wurden mit den in der Literatur angegebenen Ergebnissen verglichen.

Gemisch Ammoniak/Wasser/Butan ( $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}/\text{C}_4\text{H}_{10}$ ). Ähnlich dem Einstein-Szilard Prozess, wurde das Arbeitsgemisches im Rojey Prozess für die Simulationen so ausgewählt, damit die Komponenten  $\text{NH}_3/\text{C}_4\text{H}_{10}$  im Verdampfer die selbe Zusammensetzung wie das azeotrope Gemisch haben. Da auch geringe Mengen an Wasser im Verdampfer vorhanden sind ergibt sich bei der Verdampfung eine ähnliche Temperaturgleitung wie bei einer konventionellen

NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O-AWP und die Prozesse sind bezüglich der Temperaturniveaus miteinander vergleichbar (vgl. Abbildung 3-4). Die ASPEN-Simulationen wurden bei folgenden Randbedingungen durchgeführt:

- mittlere logarithmische Verdampfer­temperatur von ca. 1,5°C;
- Zusammensetzung des NH<sub>3</sub>/C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>/H<sub>2</sub>O-Gemisches im Verdampfer des Kreislaufes von Rojey von 53/47/0,1 Gew.-%;
- Niederdruck des NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O AWP-Prozesses von 4,5 bar;
- Niederdruck des Rojey Prozesses von 5,55 bar.

In Abbildung 3-9 sind die Verläufe der berechneten COPs des Kreislaufes von Rojey (NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O/C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>) und einer konventionellen NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O-AWP bei unterschiedlichen Kondensator- und Verdampfer­temperat­uren ( $t_{\text{ABS\_OUT}}/t_{\text{EVA\_LOG}} = 25/1,5^\circ\text{C}$ ;  $35/1,5^\circ\text{C}$  und  $45/1,5^\circ\text{C}$ ) in Abhängigkeit von der Austreibertemperatur dargestellt. Es fällt auf, dass bei kleinem Temperaturhub und hoher Austreibertemperatur der Kreislauf von Rojey effizienter ist, als eine konventionelle NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O-AWP. Diese Effizienzsteigerung wird mit steigendem Temperaturhub jedoch kleiner. Z.B. erreicht der Rojey Prozess bei  $t_{\text{ABS\_OUT}}/t_{\text{EVA\_LOG}} = 45/1,5^\circ\text{C}$  nur noch ähnlich hohe Leistungszahlen wie eine NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O AWP, benötigt aber höhere Austreiber-Austrittstemperaturen von ca. 165°C im Vergleich zu ca. 130°C.

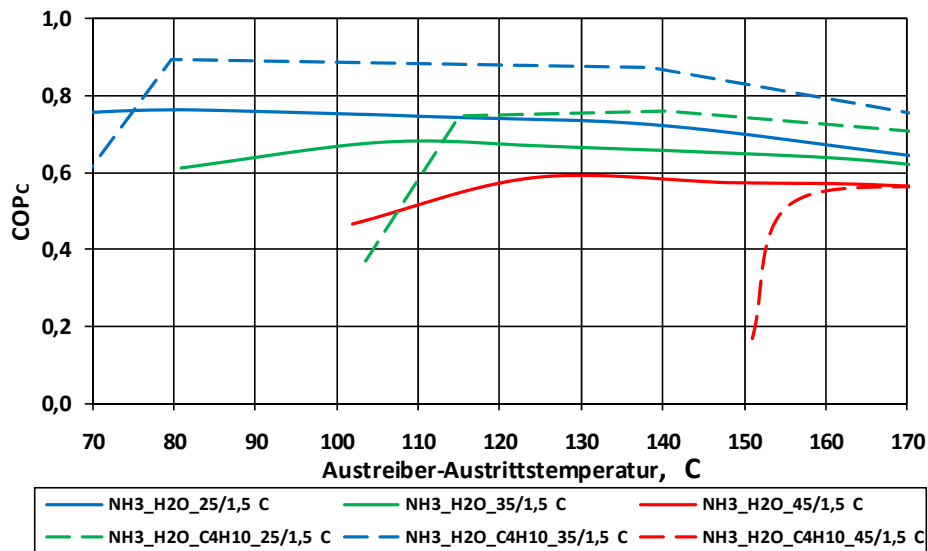


Abbildung 3-9: Abhängigkeit des COPs des Kreislaufes von Rojey (NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O/C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>) mit zweistufiger Absorption und einer konventionellen NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O-AWP von der Austreibertemperatur

Der Grund dafür liegt darin, dass mit sinkender Austreibertemperatur die Entgasungsbreite kleiner wird und der spezifische Lösungsumlauf steigt. Dadurch wirkt sich der Vorteil der zweistufigen Absorption, nämlich dass in den beiden Stufen ein unterschiedlicher NH<sub>3</sub>-Partialdruck herrscht, nicht mehr so stark aus und die erreichbare Konzentration der reichen Lösung sinkt. In Abbildung 3-10 ist der zweistufige Absorber schematisch dargestellt und Abbildung 3-11 zeigt den berechnete Rojey Prozess bei  $t_{\text{ABS\_OUT}}/t_{\text{EVA\_LOG}} = 25/1,5^\circ\text{C}$  und einer Austreiber-Austrittstemperatur von ca. 72°C im Lösungsfeld.

Man erkennt, dass die Partialdrücke des Ammoniaks in der ersten und zweiten Absorber-Stufe, aufgrund der kleinen Entgasungsbreite des Prozesses und des großen spezifischen Lösungsumlaufs, fast gleich sind. Der COP<sub>c</sub> des Prozesses beträgt dabei ca. 0,64. Erhöht man die Austreibertemperatur auf ca. 130°C (vgl. Abbildung 3-12), so sinkt einerseits die Konzentration der armen Lösung und andererseits steigt die Konzentration der reichen Lösung aufgrund der zweistufigen Absorption. Dadurch steigt der COP<sub>c</sub> auf ca. 0,87.

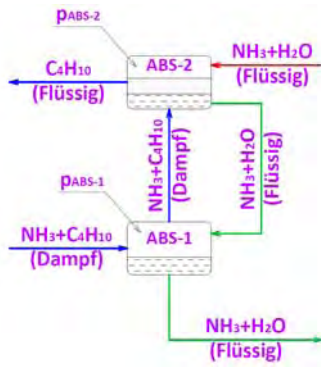


Abbildung 3-10: Schema des 2-stufigen Absorbers des Kreislaufes von Rojei

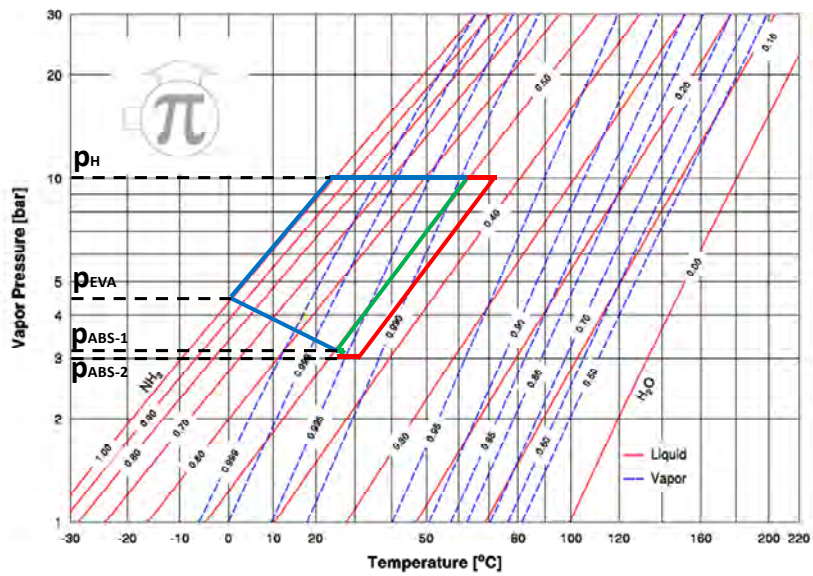


Abbildung 3-11: Lösungsfeld des Kreislaufes von Rojei mit geringer Austreibertemperatur (72°C)  
(Diagramm-Quelle: <http://www.mrc-eng.com/aquaammonia.htm> , 12.03.2008)

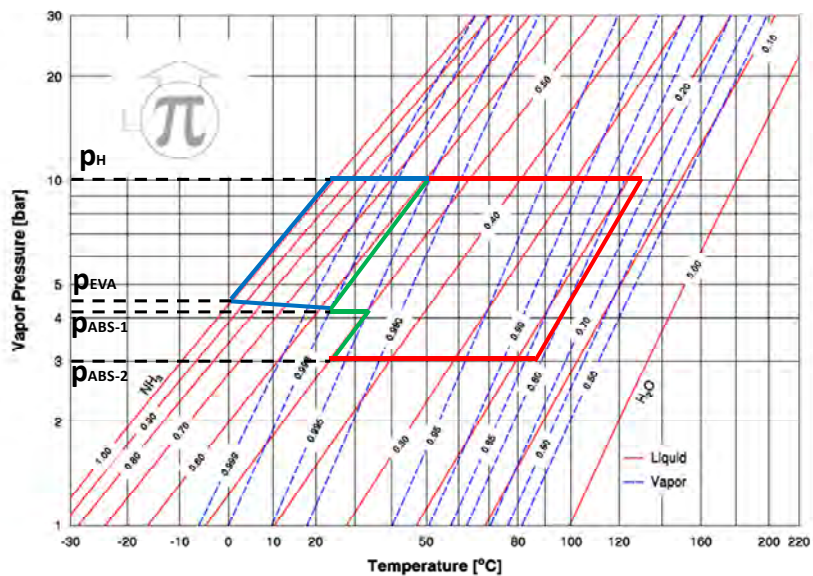


Abbildung 3-12: Lösungsfeld des Kreislaufes von Rojei mit hoher Austreibertemperatur (130°C)  
(Diagramm-Quelle: <http://www.mrc-eng.com/aquaammonia.htm> , 12.03.2008)

Zu erwähnen ist auch, dass durch die Erhöhung des Hilfsstoffanteils im Verdampfer über die azeotrope Konzentration hinaus noch etwas höhere Leistungszahlen berechnet wurden. Dabei stieg aber auch der Temperaturgleit im Verdampfer, was den Vergleich mit einem konventionellen Prozess erschwert. Eine detaillierte Untersuchung unterschiedlicher Temperaturhübe bei anderen  $C_4H_{10}$  Konzentrationen im Verdampfer konnte aus Zeit- und Ressourcengründen im Rahmen des Projektes „InnovAP“ nicht durchgeführt werden. Sollte der Kreislauf von Rojey im Rahmen anderer Projekte weiter untersucht werden, wären diese Zusammenhänge aber von besonderem Interesse.

### Gemisch Kohlendioxid/Diethanolamin/Iso-Pentan ( $CO_2/DEA/iC_5H_{12}$ ).

Bei einer umfassenden Literatur- und Stoffdatenrecherche konnten für das Stoffgemisch  $CO_2/DEA/iC_5H_{12}$  leider keine Stoffdaten gefunden werden. Um die von Rojey und Cheron (1984b) berichteten Ergebnisse des Prozesses mit dem Gemisch  $CO_2/DEA/iC_5H_{12}$  überprüfen zu können, wurde ein Prozess ohne Hilfsstoff (also wie eine konventionelle Resorptions-AWP für das Arbeitsstoffpaar  $CO_2/DEA$ ) simuliert.

Für die Simulation wurde das Data Paket „KEDEA“ ausgewählt, in dem die binären Parameter des Gemisches  $CO_2/DEA$  vorhanden sind. Der Prozess wurde bei folgenden Komponentenaustrittstemperaturen berechnet:  $t_{CON}=40^\circ C$ ,  $t_{ABS}=55^\circ C$ ,  $t_{EVA}=0^\circ C$  und  $t_{GEN}=159^\circ C$ . Dabei ergab sich ein  $COP_H$  von 1,24, welcher wesentlich niedriger als der von Rojey und Cheron (1984a) für den Betrieb ohne Hilfsstoff und gleiche Betriebsbedingungen angegebene Wert (1,87) ist.

Da sich die Effizienz des binären Stoffgemisches  $CO_2/DEA$  ohne Hilfsstoff nicht bestätigt hat und keine Stoffdaten für das ternäre Gemisch  $CO_2/DEA/iC_5H_{12}$  gefunden werden konnten, wurde der Prozess nicht weiterverfolgt.

## **Zusammenfassung**

Der Kreislauf von Rojey mit zweistufiger Absorption wurde mit dem Stoffgemisch  $NH_3/H_2O/C_4H_{10}$  mittels ASPEN Plus simuliert. Das  $NH_3/C_4H_{10}$ -Verhältnis im Verdampfer wurde dabei so gewählt, dass es dem azeotropen Gemisch entspricht. Die Analyse der Simulationsergebnisse hat gezeigt, dass dabei bei kleinen Temperaturhüben prinzipiell höhere Leistungszahlen als bei einer konventionellen  $NH_3/H_2O$  AWP möglich sind, solange die Austreibertemperatur ausreichend hoch ist.

Die technische Machbarkeit des Kreislaufes von Rojey mit zweistufiger Absorption wurde von Cheron und Rojey (1986) nachgewiesen. Die Autoren haben aber berichtet, dass die Konstruktion des Absorbers verbessert werden muss, da es Probleme beim Entmischen von Butan und reicher Lösung gab.

Ein möglicher Anwendungsbereich für diesen Prozess ist dort gegeben, wo kleine Temperaturhübe benötigt werden und/oder das Temperaturniveau der Antriebswärme ausreichend hoch ist.

Für weitere Untersuchungen wird empfohlen den Prozess bei anderen Hilfsstoffkonzentrationen zu untersuchen, da dadurch evtl. höhere COPs erreicht werden können. Dabei muss aber ein größerer Temperaturgleit im Verdampfer in Kauf genommen werden.

Was die experimentellen Untersuchungen des Kreislaufes von Rojey betrifft, soll zuerst die Konstruktion des Absorbers untersucht werden. Die Schwerpunkte sollten dabei auf die Entmischung des Butans und der reichen Lösung sowie auf die Kinetik des Absorptionsvorganges gelegt werden.

### 3.3 Prozesse mit teilweisen Mischungslücken im Lösungskreis

Zu den heute nicht üblichen „innovativen“ Absorptions-Wärmepump-Prozesse, zählen auch jene Prozesse, die mit teilweisen Mischungslücken im Lösungskreis arbeiten. Dabei geht es darum, dass die Stoffe voneinander ohne Verdampfung einer Phase entmischt werden können. Dadurch sollen die Irreversibilitäten im Kreislauf verringert und die Effizienz gesteigert werden.

Abbildung 3-13 zeigt unterschiedliche Typen von Mischungslücken. Das Phasen- (Txy-) Diagramm „a“ verdeutlicht ein Gemisch mit oberer kritischer Entmischungstemperatur (OKE). Unter dieser Temperatur tritt eine Mischungslücke auf, über dieser Temperatur ist das Gemisch voll mischbar. Im Diagramm „b“ ist ein Stoffsystem mit unterer kritischer Entmischungstemperatur (UKE) dargestellt. Dieses weist eine Mischungslücke bei Temperaturen über der UKE auf. Die Diagramme „c“ und „d“ zeigen Gemische die sowohl eine obere als auch eine untere kritische Temperatur besitzen. Die Mischung in Diagramm „c“ hat eine geschlossene Mischungslücke. Das Gebiet der Mischbarkeit des Stoffsystems in Diagramm „d“ liegt zwischen OKE und UKE. Die letzte mögliche Art einer Mischungslücke ist in Diagramm „e“ dargestellt, jene ohne kritische Entmischungstemperaturen.

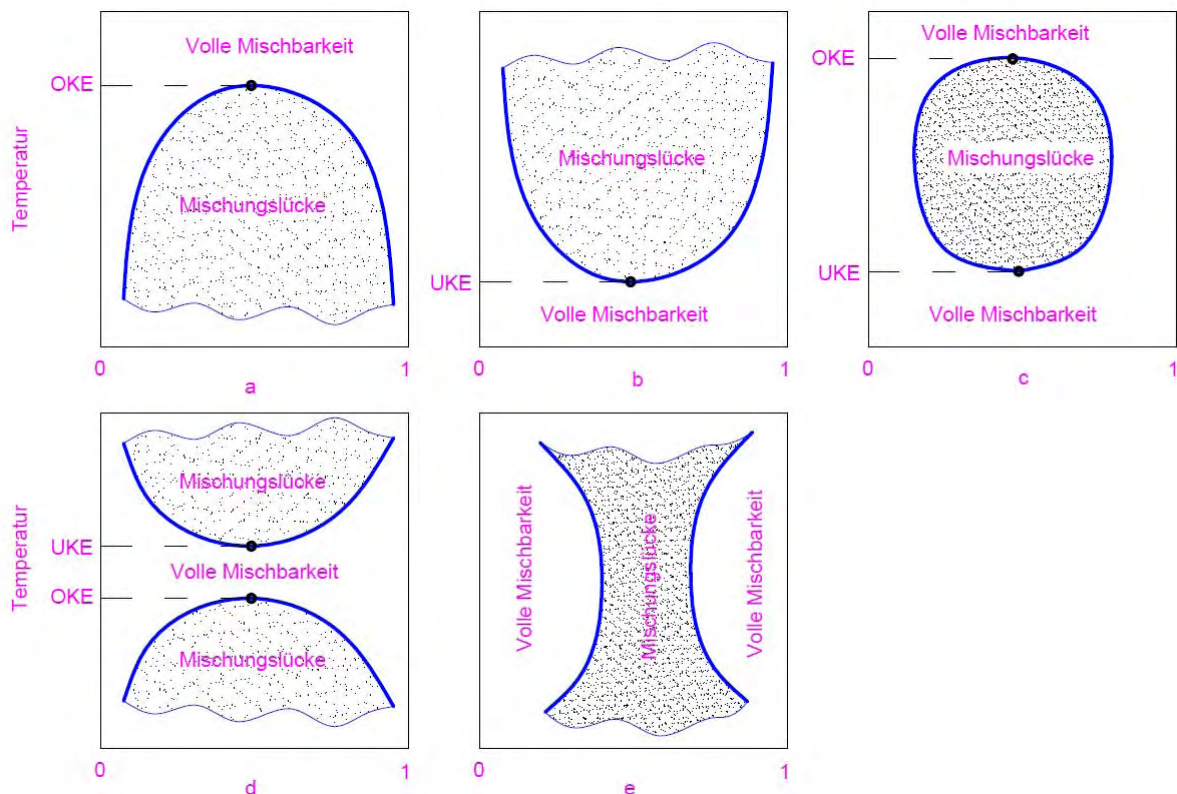


Abbildung 3-13: Schematische Darstellung unterschiedlicher Typen von Mischungslücken ( gem. Lüdecke und Lüdecke, 2000)

Für folgende zwei Gruppen von Mischungslücken wurden AWP-Prozesse vorgeschlagen:

1. Absorptionswärmepumpen mit Stoffpaaren die eine Mischungslücke mit unterer kritischer Entmischungstemperatur (UKE) aufweisen (Sherwood und Hills, 1944; Mills et al., 1953).
2. Absorptionswärmepumpen mit Stoffpaaren die eine Mischungslücke mit oberer kritischer Entmischungstemperatur (OKE) aufweisen (Niang et al., 1997, 1998; Alonso et al., 2002, 2003).

### 3.3.1 Prozess mit Unterer Kritischer Entmischungstemperatur

Dieser Prozess beruht darauf, dass verschiedene Stoffgemische bei Temperaturen, die höher als die untere kritische Temperatur (UKE) sind, eine Mischungslücke aufweisen. Um diese voneinander zu entmischen, muss die Mischung bis auf eine Temperatur, die höher als die UKE ist, erhitzt werden. Die Entmischung wird dann in der Flüssigphase durchgeführt. Der Austreiber einer konventionellen AWP wird in derartigen Prozessen durch einen Erhitzer ersetzt, in dem das Kältemittel nur erhitzt und nicht verdampft wird und der somit weniger Antriebswärme benötigt. Der Kondensator einer konventionellen einstufigen Absorptionswärmepumpe entfällt komplett. Ein Prinzipschema des Prozesses ist in Abbildung 3-14 dargestellt.

Prozesse mit unterer kritischer Entmischungstemperatur wurden von Sherwood und Hills (1944) und Mills et al. (1953) untersucht und verschiedene Bauarten einer Absorptionskälteanlage, die mit dem Stoffpaar Triethylamin als Kältemittel und Wasser als Absorptionsmittel arbeitet, wurden patentiert. Dabei ist zu beachten, dass der Anwendungsbereich des Stoffgemisches Triethylamin-Wasser durch die UKE bei ca. 17°C beschränkt ist. Da im Absorber keine Entmischung auftreten darf, muss die Kühlwassertemperatur ebenfalls unter 17°C liegen, was bei realen Anwendungen von Absorptionswärmepumpen kaum auftreten wird.

Aus der Literaturrecherche konnten bisher keine Angaben über die zu erwartenden Leistungszahlen erhoben werden und der Versuch den Prozess mit UKE mit dem Stoffpaar Triethylamin-Wasser selbst zu berechnen, scheiterte bisher an fehlenden Stoffdaten in ASPEN Plus bzw. an fehlenden experimentellen Messdaten.

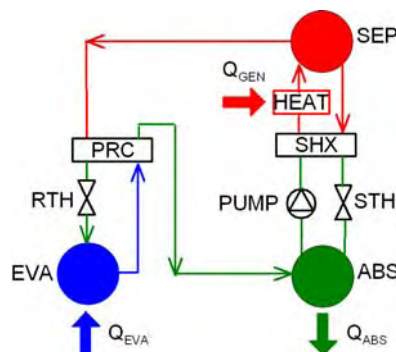


Abbildung 3-14: Prozess mit unterer kritischer Entmischungstemperatur (UKE)

Neben dem Stoffpaar Triethylamin-Wasser wurde eine detaillierte Literaturrecherche bezüglich alternativer Stoffpaare für den Prozess mit UKE durchgeführt und andere Amine bezüglich der notwendigen UKE untersucht. Bisher konnten allerdings keine neuen Stoffpaarungen gefunden werden. Aus diesem Grund konnte im Rahmen dieser Arbeit keine Aussage bzgl. der Gesamteffizienz und der Marktrelevanz dieses Prozesses getroffen werden.

### 3.3.2 Prozess mit Oberer Kritischer Entmischungstemperatur

Ähnlich den Systemen mit UKE geschieht die Entmischung von Kältemittel und Lösungsmittel im Kreislauf mit „Oberer Kritischer Entmischungstemperatur“ (OKE) auch in einer Mischungslücke. Die Arbeitsstoffe weisen aber eine Mischungslücke bei einer Temperatur, die unter der oberen kritischen Entmischungstemperatur (OKE) liegt, auf. Für die Entmischung wird das Zweistoffgemisch in einem Expansionsventil auf Niederdruck gedrosselt/entspannt. In der Literatur finden sich einige Vorschläge für Arbeitsstoffe die in einem Wärmetransformator (AWT) genutzt werden können, also um die Temperatur eines Teiles der Antriebswärme auf ein höheres Niveau zu heben (vgl. Kapitel 1.1.2).

## Prozessbeschreibung und Literaturrecherche

Der Prozess eines Wärmetransformators mit teilweise mischbaren Arbeitsstoffen, welche eine obere kritische Entmischungstemperatur (OKE) aufweisen, wurde von Niang et al. (1997, 1998) diskutiert. Das Phasen- (T-xy) Diagramm eines Stoffgemisches mit OKE ist in Abbildung 3-13 a dargestellt. Bei Temperaturen oberhalb der OKE ist das Stoffgemisch voll mischbar. Unter dieser Temperatur weist das Stoffpaar eine Mischungslücke auf. Um dieses Phänomen in einem Absorptionswärmetransformator (AWT)-Prozess nutzen zu können, müssen die Absorption bei Temperaturen über der OKE und die Desorption bei Temperaturen unter der OKE erfolgen.

In Abbildung 3-15 ist ein prinzipielles Schaltbild dieses AWT-Prozesses skizziert und in Abbildung 3-16 ist dieser Prozess in einem Phasen-Diagramm dargestellt. Der Punkt  $M_1$  entspricht dem Zustand der Flüssigkeit am Eintritt in den Abscheider (SEP) und liegt innerhalb der Mischungslücke. Dort wird dem Zweistoffgemisch mit der Konzentration  $x_m$  Wärme entzogen und die Temperatur sinkt, sodass sich der Zustand  $M_2$  einstellt. Während dieser Abkühlung trennt sich die Mischung in zwei flüssige Phasen auf, eine leichter siedende ( $R_1$ ) und eine schwerer siedende ( $P_1$ ) mit den Konzentrationen  $x_R$  und  $x_P$ . Diese zwei Phasen ( $R_1$  und  $P_1$ ) werden dann auf Hochdruck  $p_H$  gebracht und in den internen Wärmetauschern (IHX-1 und IHX-2) erhitzt ( $P_2$  und  $R_2$ ). Die leichter siedende Phase ( $R_2$ ) tritt in den Verdampfer (EVA) ein und wird dort erwärmt, bzw. verdampft bis der Punkt  $R_3$  ( $x_R$ ) erreicht wird. Dabei muss dem Verdampfer die Wärme  $Q_{EVA}$  zugeführt werden.

Der Absorber (ABS) stellt eine adiabate Kolonne dar, wobei die leichter siedende dampfförmige Phase ( $R_3$ ) unten und die schwerer siedende flüssige Phase ( $P_2$ ) oben eingebracht wird. Am oberen Absorber-Eintritt mischt sich die eintretende Flüssigphase mit der Dampfphase, wobei sich der Zustand  $P_3$  ergibt. Die flüssige Phase strömt nach unten und absorbiert einen Teil des leichtsiedenden und desorbiert einen Teil des schwersiedenden Stoffes bis der Zustand  $P_4$  erreicht wird.

Am unteren Absorber-Eintritt mischt sich die an leichtsiedendem Stoff reiche dampfförmige Phase mit der von oben kommenden flüssigen Phase, wodurch sich der Zustand  $R_4$  einstellt. Während die Dampfphase im Absorber nach oben strömt wird ihr ein Teil des leichtsiedenden Stoffes durch Absorption in der Flüssigphase entzogen und es kommt ein Teil des schwersiedenden Stoffes durch Verdampfung aus der Flüssigphase hinzu. Dadurch sinkt die Konzentration der Dampfphase und die Temperatur steigt entlang der Siedelinie an ( $R_5$ ). Diese Dampfphase tritt dann aus dem oberen Teil des Absorbers mit einer höheren Temperatur aus, als sie am Eintritt hatte. Aus dem unteren Teil des Absorbers tritt die übrig gebliebene flüssige Phase ( $P_4$ ) mit einer Konzentration  $x_P$  aus. Diese strömt dann über den internen Wärmetauscher IHX-1, wo sie auf die Temperatur des Zustandes  $P_5$  gekühlt wird, bevor diese Flüssigphase in der Drossel (V1) auf den Zustand  $P_6$  entspannt wird und zurück zum Abscheider (SEP) strömt.

An der höchsten Stelle des Absorbers wird das Dampfgemisch  $R_5$  entnommen, welches anschließend in den Kondensator (CON) strömt. Dort gibt es die Kondensationswärme ( $Q_{CON}$ ) ab, kondensiert dabei und erreicht den Zustand  $R_6$ . Anschließend erfolgt die Abkühlung von  $R_6$  im internen Wärmetauscher IHX-2 auf  $R_7$  und die Expansion auf Niederdruck ( $R_8$ ) durch das Drosselventil (V-2). Von dort strömt die Phase zurück zum Abscheider, wo sie mit der Phase  $P_6$  gemischt wird, sodass sich der Kreislauf schließt.

Für den beschriebenen Prozess lässt sich ein Wärmeverhältnis für den AWT (COP) definieren, welches den Nutzen (also die abgeführte Wärme im Kondensator) zum Aufwand (also die im Verdampfer zugeführte Wärme) ins Verhältnis setzt (vgl. Gl.3-2):



$$COP = \frac{\dot{Q}_{CON}}{\dot{Q}_{EVA}}$$

Gl.3-2

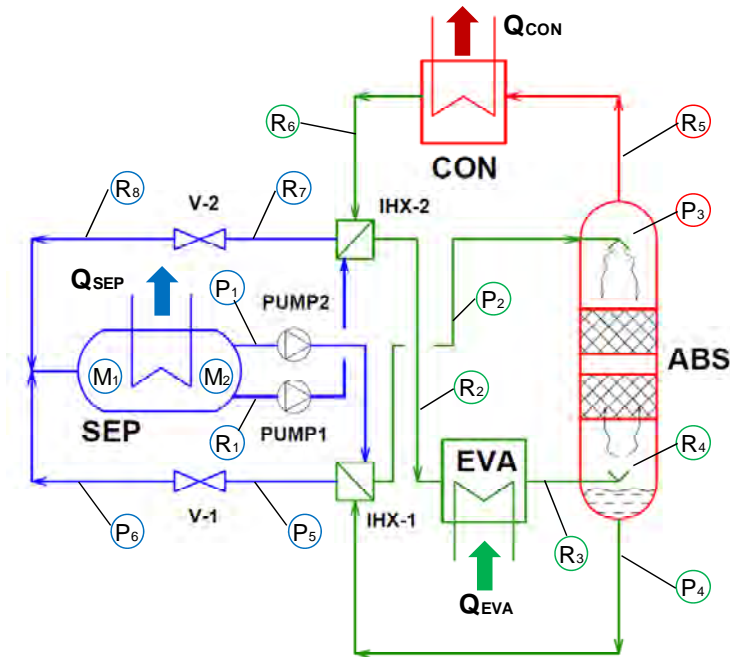


Abbildung 3-15: AWT-Prozess mit teilweise mischbaren Arbeitsstoffen mit oberer kritischer Entmischungstemperatur

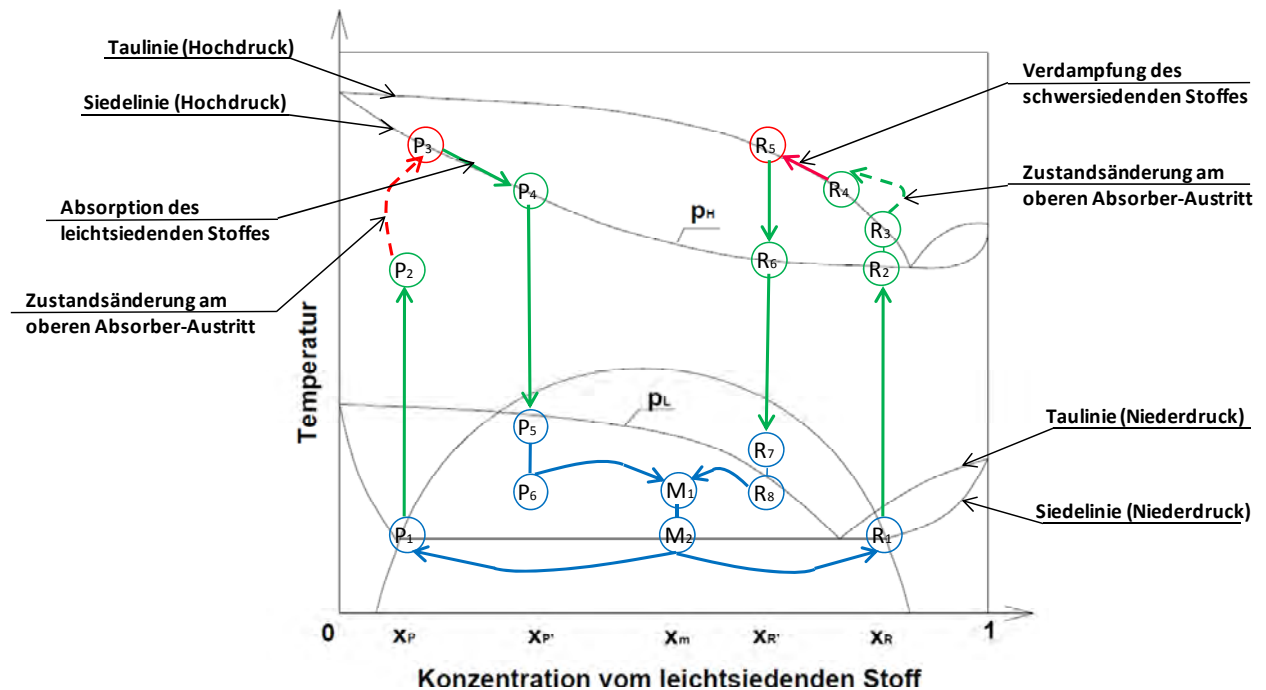


Abbildung 3-16: Darstellung des AWT-Prozesses mit OKE im Phasendiagramm

In den bisher aus der Literatur bekannten Arbeiten wurde der beschriebene AWT-Prozess mit folgenden Zweistoffgemischen untersucht:

- Wasser/Furfural;
- Zylohexan/DMSO (Dimethylsulfoxid);
- n-Heptan/DMF (Dimethylformamid).

Das Zweistoffgemisch Wasser/Furfural wurde von Niang et al. (1997, 1998) vorgeschlagen und mittels Simulation untersucht. Die Stoffdaten dieses Gemisches wurden mithilfe der Van-Laar Gleichgewichtsgleichung berechnet und den experimentellen Dampf-Flüssig-Gleichgewichtsdaten aus der Stoffdatenbank DECHEMA (Gmehling et al., 1981) gegenübergestellt. Der Kreislauf wurde bei einem Niederdruck von 0,073 bar und einem Hochdruck von 6,051 bar berechnet. Die Kondensation des Gemisches erfolgte in einem Temperaturbereich von ca. 183°C bis 157°C, wobei die Antriebswärme im Verdampfer bei einer Temperatur von ca. 158°C zugeführt wird. Für den Auslegungsfall wurde von Niang et al. (1997, 1998) eine Leistungszahl, die als Verhältnis der Kondensatorleistung zur Verdampferleistung definiert wird, von 0,86 berechnet.

Die „besten“ rechnerischen Ergebnisse liefert die Mischung von Zylohexan und DMSO. Die Simulationsergebnisse von Alonso (2002) haben gezeigt, dass die Antriebswärme bei einer Temperatur von 122,5°C zugeführt werden kann und dabei die Kondensator-Eintrittstemperatur 180,4°C beträgt. Die von Alonso (2002) berechnete Leistungszahl beträgt 0,96. Aus Mangel an experimentellen Flüssig-Dampf-Gleichgewichts-Daten (VLE-Daten), wurden diese von Alonso (2002) mittels Idealgasgesetz berechnet.

Die einzige bekannte experimentelle Untersuchung des Prozesses mit OKE wurde für das Arbeitsstoffpaar n-Heptan und DMF von Alonso (2003) durchgeführt. Die gemessene Leistungszahl war allerdings wesentlich niedriger als die berechnete (ca. 0,93) und betrug ca. 0,4. Der gemessene Temperaturunterschied zw.  $R_5$  und  $R_3$  (vgl. Abbildung 3-15) lag bei den Experimenten mit 8 K ebenfalls deutlich unter dem berechneten Wert von 12 K.

### **Thermodynamische Simulation am IWT**

Im Rahmen von „InnovAP“ wurde eine Recherche nach Stoffgemischen die eine OKE besitzen durchgeführt. Als mögliches Stoffpaar konnte das Gemisch Ammoniak-Oktan identifiziert werden. Aufgrund fehlender Dampf-Flüssig-Gleichgewichts-Daten (VLE-Daten) wurde es bisher noch nicht untersucht. Für das Gemisch Zylohexan-DMSO konnten bisher ebenfalls keine experimentellen VLE-Daten gefunden werden. Da Zylohexan zu den Zellgiften zählt ist allerdings der praktische Einsatz prinzipiell zu hinterfragen. Der Prozess mit dem Arbeitsstoffpaar n-Heptan-DMF wird aufgrund des kleinen erreichbaren Temperaturhubs (ca. 4K) ebenfalls nicht weiter untersucht.

Das Stoffpaar Wasser-Furfural weist vielversprechende thermodynamische Eigenschaften auf und wurde deshalb herangezogen, um den AWT-Prozess mit OKE mittels ASPEN Plus Simulation zu untersuchen. Furfural ((C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>OC)CHO), ein heterocyclischer Aldehyd, ist ein farbloses und flüchtiges Öl. Es hat bei einer Normalsiedetemperatur von 161,7°C eine Verdampfungsenthalpie von 449 kJ/kg. Was die Sicherheitshinweise betrifft, bewirkt Furfural starke Schleimhautsekretion und kann zur Entzündungen der Atemwege führen. In Industrie wird Furfural zur Synthese verschiedener Arzneistoffe und zur Herstellung von Kunstharzen sowie von Chemiefaserstoffen verwendet.

Zur Regression der Stoffdaten wurden wie auch bei Niang et al. (1997, 1998) die experimentellen Messdaten von Gmehling et al. (1981) verwendet. Bei gleichen Randbedingungen stimmen die Simulationsergebnisse sehr gut mit denen von Niang et al. (1997) überein.

### **Verifikation der thermodynamischen Stoffeigenschaften**

Die Stoffdaten bilden die Grundlage zur thermodynamischen Simulation. In der Aspen-Stoffdatenbank kann man die binären Parameter des Gemisches Wasser-Furfural aus 5

verschiedenen Bibliotheken auswählen. Zur Berechnung wurde die „Aspen-LLE“ Bibliothek ausgewählt. Wie aus Abbildung 3-17 ersichtlich ist, nähern sich die mithilfe dieser Bibliothek berechneten Flüssig-Flüssig-Gleichgewichts-Werte (Mischungslücke) den in der Literatur gefundenen Messdaten (Sorensen und Artl, 1979) gut an. Leider konnten keine experimentellen Daten bzgl. weiterer relevanter Eigenschaften, wie z. B. der Siede- und Taulinien oder der Verdampfungsenthalpien, gefunden werden, sodass diese nur mithilfe der in ASPEN Plus enthaltenen binären Parameter berechnet und nicht mit experimentellen Daten verglichen werden konnten.

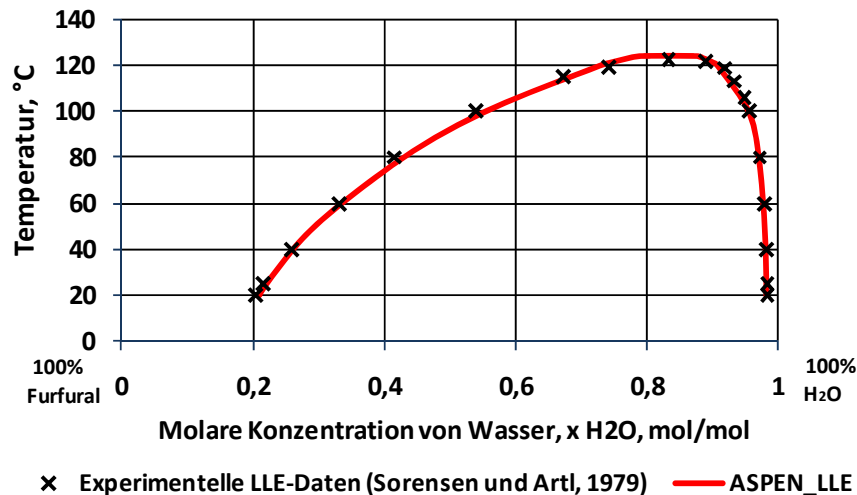


Abbildung 3-17: Vergleich der in ASPEN Plus berechneten Flüssig-Flüssig-Gleichgewichtsdaten des Gemisches Wasser/Furfural mit Messdaten von Sorensen und Artl, 1979

## Modellbildung und Simulationsergebnisse

Das Fließschema des berechneten Kreislaufes ist in Abbildung 3-18 dargestellt. Die berechneten Drücke (in sechseckigen Rahmen) und Temperaturen (in ovalen Rahmen) sind beispielhaft für typische Randbedingungen angegeben. Bei der Modellbildung wurde der Druckverlust in den Komponenten vernachlässigt. Die Komponenten sind wie folgend definiert:

- *Abscheider (SEP)*: Die Funktion des Abscheiders wird durch zwei Komponenten SEP-CON und SEP übernommen, die aus ASPEN-Modellen „Heater“ und „Decanter“ bestehen. SEP-CON ist so spezifiziert, dass am Austritt das Zweistoffgemisch in flüssiger Form in Siedezustand vorliegt. Für SEP wird angenommen, dass die Trennung der Stoffe adiabatisch durchgeführt wird.
- *Absorber (ABS)*: Der Absorber besteht aus dem ASPEN-Modell „RadFrac“ mit 10 Stufen. Die dampfförmige Lösung wird unten (Boden 10) und die flüssige Lösung wird oben (Boden 1) zugegeben.
- *Expansionsventile (V-1 und V-2)*: Beide Expansionsventile stellen das ASPEN-Modell „Valve“ dar, wobei der Austrittsdruck vorgegeben wird.
- *Kondensator (CON)*: Der Kondensator ist so spezifiziert, dass am Austritt das Zweistoffgemisch in flüssiger Form im Siedezustand vorliegt.
- *Pumpen (PUMP-1 und PUMP-2)*: Die Lösungsmittelpumpe besteht aus dem ASPEN-Modell „Pump“, wobei der Austrittsdruck vorgegeben wird.
- *Interner Wärmetauscher (IHX-1)*: Der Lösungsmittelwärmetauscher (ASPEN-Modell „HeatX“) ist ein Gegenstromwärmetauscher. Die Temperaturdifferenz zwischen P-4 und P-2 wurde auf 5 K gesetzt.

- *Interner Wärmetauscher (IHX-2):* Der Kältemittelwärmetauscher (ASPEN-Modell „HeatX“) ist ebenfalls ein Gegenstromwärmetauscher. Die Temperaturdifferenz R6 und R2 wurde auf 2 K gesetzt.
- *Verdampfer (EVA):* Die Funktion des Verdampfers wird durch das ASPEN-Modell „Heater“ übernommen. Dies ist so spezifiziert, dass am Austritt das Fluid dampfförmig im Sättigungszustand vorliegt.

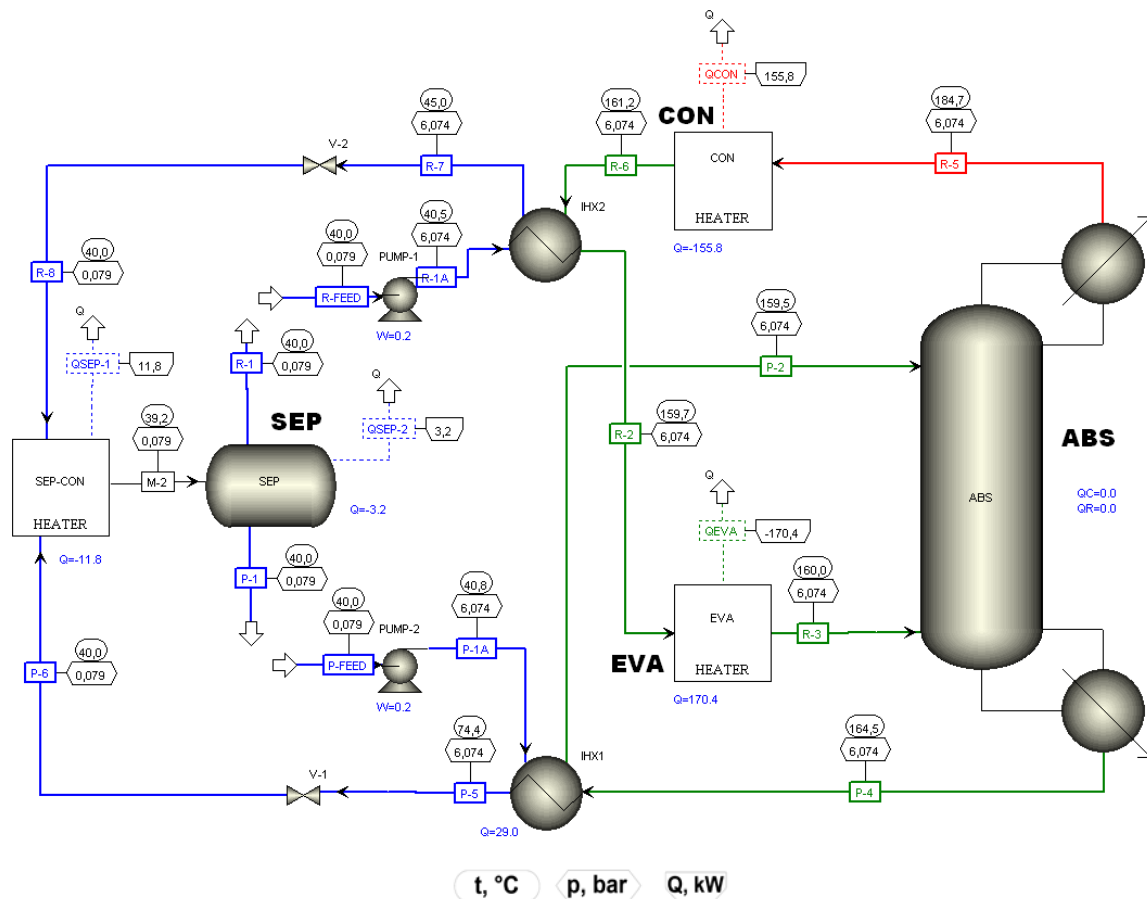


Abbildung 3-18: ASPEN-Fließschema des AWT-Prozesses mit Wasser-Furfural

Für diese Randbedingungen wurde ein COP (Verhältnis der Kondensatorleistung zur Verdampferleistung) von 0,82 berechnet. Dieses Ergebnis bestätigt auf dem ersten Blick die aus der Literatur bekannten sehr hohen Wärmeverhältnisse. Um diese Werte mit einem konventionellen Wärmetransformator vergleichen zu können, müssen aber auch die auftretenden Temperaturniveaus berücksichtigt werden.

Wie bereits in Abbildung 3-16 ersichtlich wird, ist der Temperaturhub, der die Temperaturdifferenz zw. der Wärmezufuhr im Verdampfer und der Wärmeabfuhr im Kondensator angibt, durch die thermodynamischen Eigenschaften des Stoffgemisches (insbesondere durch die Form der Siede- und Taulinie und die Lage des thermodynamischen Gleichgewichtes zw. Dampf- und Flüssigphase) bestimmt. Im Kondensator tritt aber ein relativ großer Temperaturgleit auf, vgl. Abbildung 3-18. D.h., dass der Arbeitsstoff im oben erwähnten Bsp. im Kondensator von ca. 185°C auf ca. 161°C abgekühlt wird. Im Verdampfer bleibt die Temperatur fast konstant bei ca. 160°C und im Abscheider wird die Wärme bei einer Temperatur von ca. 40°C abgeführt. D.h. die Temperaturdifferenz zw. Kondensatoreintritt (R<sub>5</sub>) und Verdampferaustritt (R<sub>3</sub>) beträgt ca. 25 K und zw. Kondensatoraustritt und Verdampferaustritt nur ca. 1 K.

In Abbildung 3-19 ist der Temperaturverlauf im Kondensator dargestellt, wobei angenommen wurde, dass das Arbeitsfluid am Austritt vollständig kondensiert ist. Man erkennt, dass ca.

75% der Wärme im Temperaturbereich zw. ca. 161 und ca. 166°C, und nur 25% zw. ca. 166°C und ca. 185°C anfällt. Aufgrund des stark nichtlinearen Temperaturverlaufs im Kondensator kann die Wärmeabfuhr auf hohem Temperaturniveau nur schlecht an eine typische Wärmesenke angepasst werden. Es besteht nun einerseits die Möglichkeit, wo diese zur Verfügung stehen, mehrere Wärmesenken einzusetzen oder nur einen Teil der Kondensationswärme (mit höherem Temperaturniveau) zu nutzen, wobei der Arbeitsstoff im Kondensator nur teilweise kondensiert wird. Das verbleibende Zweiphasengemisch strömt in diesem Fall weiter zum internen Wärmetauscher (IHX-2), wo die restliche Kondensationswärme abgeführt wird. Die Leistung des internen Wärmetauschers steigt dadurch beträchtlich an.

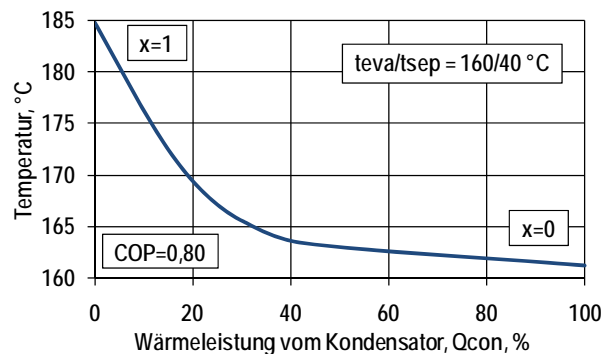


Abbildung 3-19: Temperaturverlauf im Kondensator bei vollständiger Kondensation des Stoffpaars Wasser-Furfural

Um diese Variante mit teilweiser Kondensation zu untersuchen wurde der Kreislauf mit dem Stoffgemisch Wasser/Furfural bei verschiedenen Randbedingungen simuliert, wobei die Dampfzahl der Lösung am Austritt aus dem Kondensator zwischen 0 und 0,999 variiert wurde. Weiters wurde angenommen, dass das in den internen Wärmetauscher IHX-2 eintretende Zweiphasengemisch im IHX-2 vollständig kondensiert und beim Austritt im Siedezustand vorliegt. Es wurden dafür drei Verdampferaustrittstemperaturen ( $t_{EVA}$ ) von 130, 160 und 180°C gewählt und das Temperaturniveau der Wärmesenke im Abscheider auf 40°C gesetzt.

Abbildung 3-20 zeigt für das untersuchte System den COP in Abhängigkeit von den Kondensator-Austrittstemperaturen für verschiedene Verdampfungstemperaturen. Wie erwartet nimmt die Leistungszahl mit sinkender Temperaturdifferenz zw. Kondensator-Eintritt und -Austritt stark ab. Für den Fall  $t_{EVA}=160^\circ\text{C}$  beträgt der COP bei einer Kondensator-Austrittstemperatur von 161°C ca. 0,80. Steigt die Kondensator-Austrittstemperatur auf z.B. 170°C, so kann nur noch ein Wärmeverhältnis von ca. 0,25 erreicht werden.

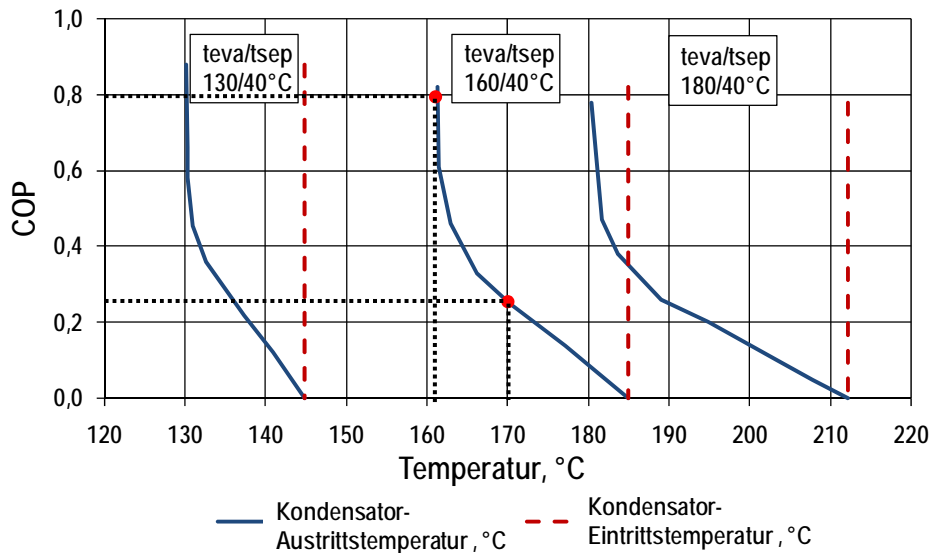


Abbildung 3-20: COP in Abhängigkeit von der Kondensator-Austrittstemperatur bei verschiedenen Verdampfertemperaturen und teilweiser Kondensation

In Abbildung 3-21 ist der Temperaturverlauf im Kondensator bei teilweiser Kondensation dargestellt, wobei am Austritt eine Dampfzahl von 0,72 angenommen wurde. Man erkennt, dass die Temperaturgleitung im Kondensator im Vergleich zur vollständigen Kondensation etwas kleiner und annähernd linear ist.

Im Vergleich zu einem konventionellen AWT weist der AWT-Prozess mit dem Stoffgemisch Wasser-Furfural und partieller Kondensation niedrigere Leistungszahlen auf und kann nicht bei Wärmequellentemperaturen (im Absorber) unter 125°C (OKE) verwendet werden. Weiters kann der Temperaturhub nicht von außen vorgegeben werden, sondern stellt sich aufgrund der thermodynamischen Eigenschaften des Arbeitsgemisches ein. Deshalb scheint aus heutiger Sicht eine Realisierung dieses Prozess nur dann sinnvoll zu sein, wenn andere Stoffpaare gefunden werden können, die auch bei niederen Temperaturniveaus anwendbar sind, einen für die gewählte Anwendung ausreichend hohen Temperaturhub ermöglichen und höhere Effizienzen aufweisen.

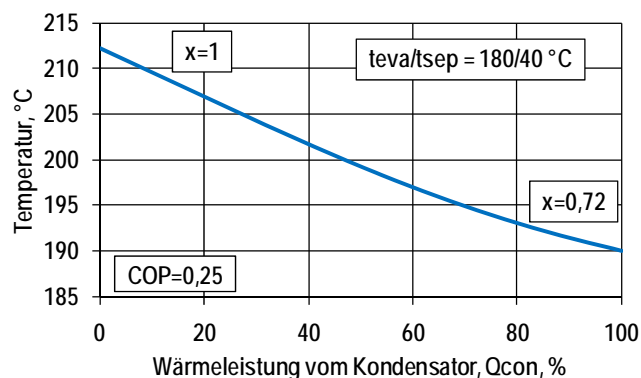


Abbildung 3-21: Temperaturverlauf im Kondensator bei teilweiser Kondensation (Dampfzahl am Kondensatoraustritt 0,72)

## Zusammenfassung

Im Rahmen von „InnovAP“ wurde der AWP-Prozess zweiter Art mit teilweise mischbaren Arbeitsstoffen, die eine obere kritische Entmischungstemperatur besitzen, hinsichtlich möglicher Anwendungen untersucht. In der einschlägigen Literatur wird dieser Prozess als vielversprechende Alternative zu konventionellen Absorptions-Wärmetransformatoren (AWT)

gehandelt, da dabei die Irreversibilitäten im Vergleich zu einer konventionellen AWP verringert werden können.

Dieser Prozess wurde mithilfe des Simulationsprogrammes ASPEN Plus mit dem Stoffgemisch Wasser/Furfural auf seine technische Umsetzbarkeit untersucht. Die Simulationsergebnisse haben gezeigt, dass aufgrund des stark nichtlinearen Temperaturverlaufes im Kondensator der Großteil der Wärme auf einem relativ niederen Temperaturniveau anfällt. Bei teilweiser Kondensation ergibt sich zwar ein relativ linearer Temperaturverlauf im Kondensator aber die Leistungszahl des Prozesses nimmt beträchtlich ab.

Im Vergleich zu konventionellen AWT sind bei diesem Prozess mit dem Stoffpaar Wasser/Furfural die auftretenden Prozesstemperaturen sehr hoch, da die Antriebswärme über der oberen kritischen Entmischungstemperatur des Stoffgemisches von 125°C liegen muss. Weiters ist der erreichbare Temperaturhub, der durch die thermodynamischen Eigenschaften des Arbeitsgemisches vorgegeben ist, stark eingeschränkt. Die mit dem untersuchten Prozess erreichbaren Leistungszahlen sind im Vergleich zum Stand der Technik geringer. Deshalb scheint aus heutiger Sicht eine Realisierung dieses Prozess nur dann sinnvoll zu sein, wenn andere Stoffpaare gefunden werden können, die auch bei niederen Temperaturniveaus anwendbar sind, einen für die gewählte Anwendung ausreichend hohen Temperaturhub ermöglichen und höhere Effizienzen aufweisen.

### **3.4 NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O AWP-Prozess mit Zusätzen**

In den letzten Jahren wurden in zahlreichen Veröffentlichungen immer wieder neue Stoffpaare für konventionelle AWP-Prozesse vorgeschlagen bzw. der Zusatz eines dritten Stoffes zu den bekannten binären Systemen (NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O und H<sub>2</sub>O/LiBr) diskutiert.

In Rahmen des Projektes „InnovAP“ wurden die Zusätze zum Gemisch NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O untersucht. Durch Beimischung dieser Zusätze erhofft man sich vor allem die Reinheit des Dampfes nach dem Austreiber zu erhöhen, um den Aufwand für Rektifikation und Dephlegmation verringern zu können. Diese kann man nach der Wirkungsweise auf die Siedetemperatur des NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O Stoffsystems in zwei Gruppen einteilen:

1. Siedetemperaturerhöhung (Gruppe LiBr, LiCl und LiNO<sub>3</sub>)
2. Siedetemperaturerniedrigung (Gruppe NaOH, KOH und LiOH)

Eine detaillierte Beschreibung der chemischen Vorgänge, die zur Siedetemperaturerhöhung bzw. -erniedrigung führen, ist im Anhang 7.2 enthalten.

Die Erniedrigung der Siedetemperatur könnte insbesondere im Bereich der Solar unterstützten Kälteanlagen und Kühlung mittels Abwärme neue Anwendungsgebiete erschließen und erscheint deshalb als die interessantere Variante.

#### **Prozessbeschreibung und Literaturrecherche**

Die Arbeitsweise eines solchen Kreislaufes unterscheidet sich kaum von dem konventionellen AWP-Prozess und wird am Beispiel des Dreistoffgemisches Ammoniak-Wasser-Natronlauge (NH<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O-NaOH) gezeigt. Das vereinfachte Schema des Kreislaufes ist in Abbildung 3-22 dargestellt.

Die reiche Lösung von Ammoniak, Wasser und Natronlauge wird nach dem Absorber (ABS) von der Lösungspumpe (PUMP) auf Hochdruck gebracht und strömt in den Austreiber (GEN). Dort wird dem Prozess Wärme auf hohem Temperaturniveau zugeführt, wodurch die reiche Lösung erhitzt und teilweise verdampft wird. Die übrig bleibende flüssige Phase bestehend aus Ammoniak, Wasser und Natronlauge bildet die arme Lösung. Sie strömt über

die Lösungsmitteldrossel (STH), wo sie auf Niederdruck entspannt wird, weiter in den Absorber (ABS). Der ausgetriebene Ammoniak-Dampf tritt in den Kondensator (CON) ein und kondensiert dort, wobei Wärme auf mittlerem Temperaturniveau abgegeben wird. Das nunmehr flüssige Ammoniak aus dem Kondensator wird in der Kältemitteldrossel (RTH) auf Niederdruck entspannt und strömt in den Verdampfer (EVA). Im Verdampfer verdampft das Ammoniak und nimmt dabei Wärme auf tiefem Temperaturniveau auf. Danach wird der Ammoniakdampf dem Absorber zugeführt und dort durch die arme Lösung absorbiert. Die bei der Absorption entstehende Wärme wird auf mittlerem Temperaturniveau abgeführt.

Die Konzentration von NaOH in der reichen Lösung kann sich entweder auf eine salzfreie Basis (Gl. 3-3) oder eine salzhaltige Basis (Gl. 3-4) beziehen:

$$w_{\text{NaOH\_Salzfrei}} = \frac{m_{\text{NaOH}}}{m_{\text{NH}_3} + m_{\text{H}_2\text{O}}} \quad \text{Gl. 3-3}$$

$$w_{\text{NaOH\_Salzhaltig}} = \frac{m_{\text{NaOH}}}{m_{\text{NH}_3} + m_{\text{H}_2\text{O}} + m_{\text{NaOH}}} \quad \text{Gl. 3-4}$$

Mit  $w_{\text{NaOH\_Salzfrei}}$  – NaOH-Konzentration bezogen auf die salzfreie Basis [kg/kg];

$w_{\text{NaOH\_Salzhaltig}}$  – NaOH-Konzentration bezogen auf die salzhaltige Basis [kg/kg];

$m_{\text{NH}_3}$ ;  $m_{\text{H}_2\text{O}}$ ;  $m_{\text{NaOH}}$  – Massen von  $\text{NH}_3$ ;  $\text{H}_2\text{O}$  und NaOH in der reichen Lösung [kg].

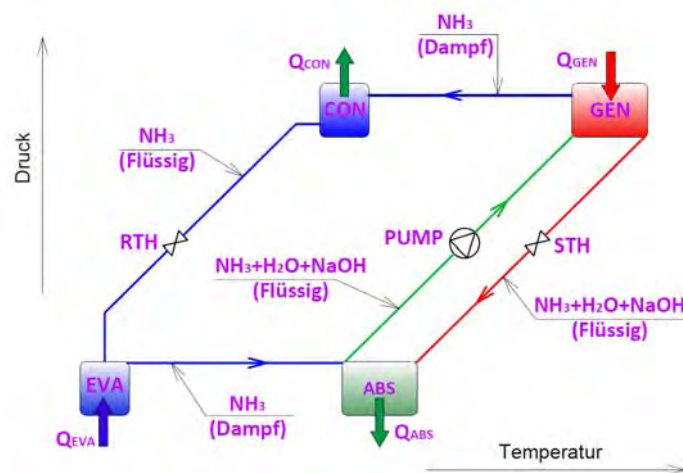


Abbildung 3-22: Absorptions-Wärmepumpen-Prozess mit dem Dreistoffgemisch  $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}/\text{NaOH}$

Die Verwendung von Natronlauge in einem Absorptions-Wärmepumpen-Prozess als Zusatz für das Zweistoffgemisch Ammoniak-Wasser wurde in den Arbeiten von Balamuru et al. (2000), Bruno et al. (2005) und Steiu et al. (2009) untersucht. Bruno et al. (2005) haben den Prozess bei verschiedenen NaOH-Konzentrationen in ASPEN Plus simuliert und festgestellt, dass dieser ein Maximum in der Leistungszahl bei einer NaOH-Konzentration in der reichen Lösung von 8% aufweist.

Die Abhängigkeit der Austreibertemperatur und der Leistungszahl eines  $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}/\text{NaOH}$  AWP-Prozesses wurde von Steiu et al. (2009) in ASPEN Plus bei folgenden Randbedingungen berechnet: Kondensator-Austrittstemperatur ( $t_{\text{CON\_OUT}}$ ) von  $28^\circ\text{C}$ , Verdampfer-Austrittstemperatur ( $t_{\text{EVA\_OUT}}$ ) von  $-3^\circ\text{C}$ ; Hochdruck von 12 bar;  $\text{NH}_3$ -Massenkonzentration der reichen/armen Lösung 0,4/0,31 und NaOH-Massenkonzentrationen von 0 bis 8%. Die NaOH-Massenkonzentration bezieht sich auf eine salzfreie Basis.

Die Simulationsergebnisse von Steiu et al. (2009) sind in Abbildung 3-23 dargestellt und mit den von Bruno et al. (2005) verglichen. Die roten Linien beziehen sich auf das Ergebnis einer



Simulation, die von Steiu et al. (2009) durchgeführt wurde. Die dort verwendeten binären Parameter wurden aus Messungen abgeleitet und sollten demzufolge (gemäß Steiu et al., 2009) zu präziseren Ergebnissen führen, als die binären Parameter, die von Bruno et al. (2005) verwendet wurden (blaue Linien).

Es ist in Abbildung 3-23a zu erkennen, dass die Leistungszahl mit steigender NaOH-Konzentration zunimmt. Im Vergleich zu einem Prozess ohne NaOH (0%) nimmt der COP bei Verwendung der aus Messungen abgeleiteten binären Parameter für 8% NaOH um 12% zu. Die Antriebswärme ist dafür dem Austreiber bei einer Temperatur von ca. 93°C statt 107°C zuzuführen (Abbildung 3-23b).

Es fällt auf, dass die Simulationen in diesem Beispiel bei verschiedenen Niederdrücken durchgeführt wurden (die Konzentrationen der reichen und armen Lösung sind konstant geblieben und man hat nur die NaOH-Konzentration geändert). Dadurch haben sich auch die Verdampfer-Eintrittstemperaturen geändert, was den fairen Vergleich erschwert. Um einen fairen Vergleich des  $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$  AWP-Prozesses mit und ohne NaOH machen zu können, müssen die Randbedingungen im Verdampfer gleich sein, wodurch sich die Konzentration der reichen Lösung ändert.

In einem realen Prozess würde sich auch der Niederdruck entsprechend der Verdampfertemperatur einstellen und im Absorber wird nur so viel  $\text{NH}_3$  in der armen Lösung aufgenommen, bis das thermodynamische Gleichgewicht erreicht ist. Dies führt dazu, dass die reiche Lösung durch NaOH-Zugabe bei sonst gleichen Randbedingungen eine geringere  $\text{NH}_3$ -Konzentration aufweist als ohne NaOH.

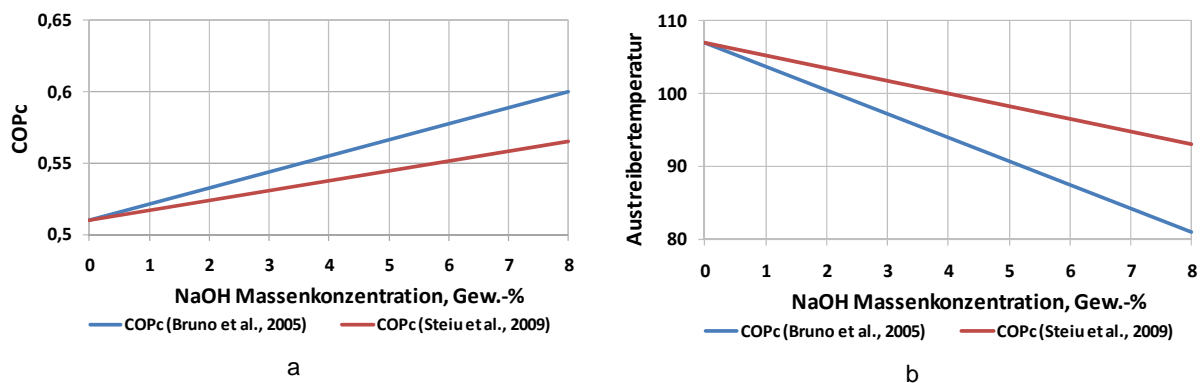


Abbildung 3-23: Abhängigkeit der Leistungszahl (a) und der Austreibertemperatur (b) der AWP mit dem Dreistoffgemisch  $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}/\text{NaOH}$  ( $t_{\text{CON\_OUT}}=28^\circ\text{C}$ ;  $t_{\text{EVA\_OUT}}=3^\circ\text{C}$ ) (gem. Bruno et al. 2005; Steiu et al., 2009)

Was die technische Machbarkeit dieses Prozesses betrifft, ist mit steigender Viskosität des Arbeitsgemisches und möglichen Korrosionsproblemen zu rechnen (Steu et al., 2009; Philips und Whitlow, 1998).

Die auf den AWP-Prozess günstige Wirkung des Aussalzeffektes bei NaOH-Zugabe im Austreiber wirkt sich nachteilig auf die Wiederaufnahme des Kältemittels im Absorber aus. Um diese Nachteile zumindest zu begrenzen, wurden semipermeable Membranen vorgeschlagen und experimentell und theoretisch untersucht (Bruno et al., 2005; Steiu et al., 2009). Laut Bruno et al. (2005) könnte durch Verwendung einer semipermeablen Membran (MEMB) zur Abscheidung der OH-Ionen vor dem Absorber, und deren Rückführung in den Austreiber, eine weitere Erhöhung der Leistungszahl erreicht werden (Abbildung 3-24). Diese trennt die OH-Ionen von der armen Lösung. Das zugrundeliegende physikalische Verfahren nennt man Umkehrosmose oder auch Reversosmose. In der Praxis bedeutet dies, dass die aus dem Austreiber kommende arme Lösung durch eine Abscheideeinrichtung geführt wird. Dort wird sie in zwei Teilströme aufgeteilt. Der an OH-Ionen arme Strom geht zum Absorber,

der hochkonzentrierte Strom jedoch wird wieder zum Austreiber zurückgeführt, und mit der reichen Lösung aus dem Absorber vermischt (vgl. Abbildung 3-24).

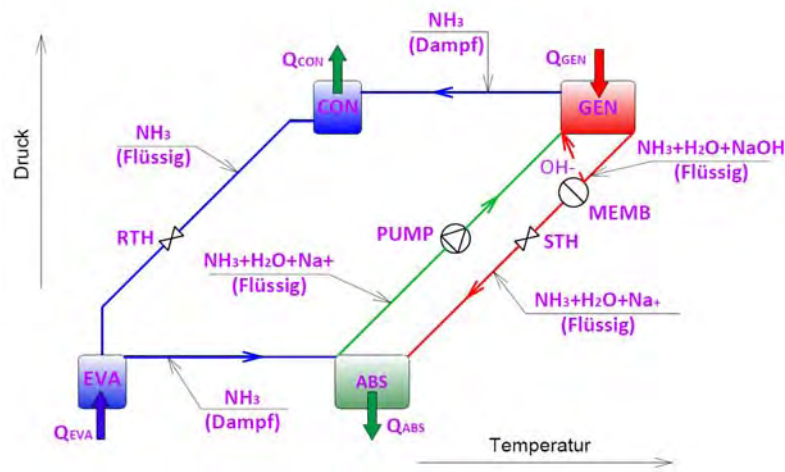


Abbildung 3-24: Absorptions-Wärmepump-Prozess mit dem 3-Stoffgemisch  $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O-NaOH}$  und einer semipermeablen Membran

Die Verwendung der Membran erlaubt lt. Bruno et al. (2005) für das oben beschriebene Beispiel den Kreislauf mit NaOH-Massenkonzentrationen von über 8% zu betreiben. Die Abhängigkeit der Leistungszahl von den NaOH-Massenkonzentrationen und der Effizienz der Membran sind in Abbildung 3-25 dargestellt. Eine Effizienz von 100% bedeutet dabei, dass keine OH-Ionen in den Absorber gelangen. Für eine NaOH-Konzentration von 15% in der reichen Lösung und Effizienzen von 80 bis zu 100% ergaben sich nach Bruno et al. (2005) theoretische COPs für Kühlen von ca. 1,15 bis ca. 1,3. Dabei wurden Absorber-/Verdampfer-Austrittstemperaturen von 28/3 °C angenommen. Der COP für Kühlen ohne NaOH betrug 0,48.

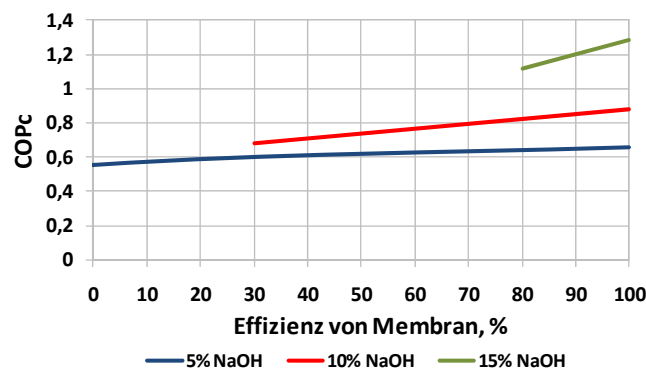


Abbildung 3-25: Abhängigkeit der Leistungszahl des Kreislaufes mit dem 3-Stoffgemisch  $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O-NaOH}$  und einer semipermeablen Membran von der NaOH-Konzentrationen und von der Effizienz der Membran (gem. Bruno et al., 2005)

In Bezug auf die Umkehrosmose selbst, soll angemerkt werden, dass es teilweise Grenzen bei der Anwendung gibt. Herkömmliche Membranen können nur bis zu einer maximalen Temperatur von bis zu 70 °C betrieben werden. Weiters ist zu erwähnen, dass ein Druck von 39 bar notwendig ist, um die OH-Ionen von der armen Lösung trennen zu können. Dafür wird eine zusätzliche Pumpe im Kreis notwendig, was zur Senkung des „realen“ COP führt.

## Thermodynamische Simulation am IWT

In Rahmen des Projektes „InnovAP“ wurde das Stoffgemisch  $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}/\text{NaOH}$  mittels Simulationen in ASPEN Plus detailliert untersucht.

### Verifikation der thermodynamischen Stoffeigenschaften

Im Folgenden wird die Stoffwerteberechnung für das Dreistoffgemisches  $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}/\text{NaOH}$  beschrieben und die Simulationsergebnisse des gesamten Kreislaufes dargestellt und diskutiert.

Zur Simulation des  $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$  AWP-Prozesses mit NaOH wurde das in ASPEN Plus integrierte Data Paket „Ammonia“ ausgewählt. Als Stoffwerteberechnungsmethode verwendet dieses die Methode „ENRTL“. Zur Regression der zusätzlichen binären Parameter wurden die experimentellen Dampf-Flüssig-Equilibrium Daten von Salavera et al. (2005) verwendet.

Die Regressionsergebnisse für die Dampfdrücke sind in Abbildung 3-26 und Abbildung 3-27 dargestellt. Auffällig ist, dass die relative Abweichung, vor allem im Bereich kleiner  $\text{NH}_3$ -Konzentrationen und geringer Temperaturen groß ist. Jedoch verringert sich der Fehler mit steigender Temperatur. Bei einer Temperatur von  $20^\circ\text{C}$  betrug die maximale Abweichung  $+20,6\%$ ; bei  $80^\circ\text{C}$  fiel sie mit  $+9,8\%$  etwas geringer aus.

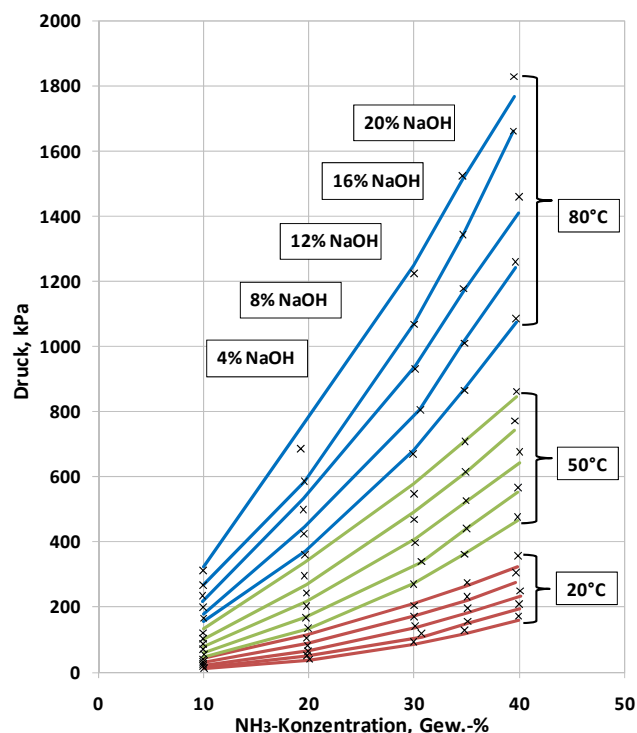


Abbildung 3-26: Vergleich der berechneten Dampfdrücke mit den experimentellen Dampfdrücken von Salavera et al. (2005) für  $\text{NH}_3$ -Konzentrationen von 10-40%; Temperaturen  $20^\circ\text{C}$ ;  $50^\circ\text{C}$  und  $80^\circ\text{C}$  und NaOH-Massenkonzentrationen von 4-20%

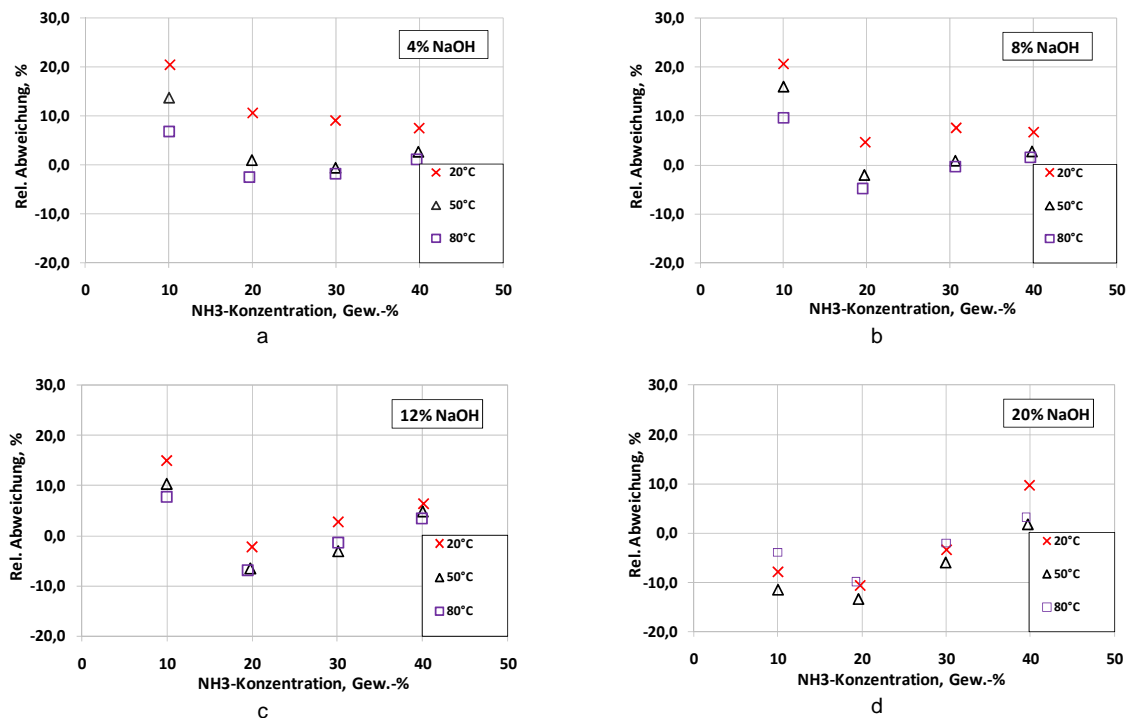


Abbildung 3-27: Relative Abweichungen der aus den experimentellen Daten von Salavera et al. (2005) berechneten Dampfdrücke von den experimentellen Dampfdrücken (Salavera et al., 2005) für  $\text{NH}_3$ -Konzentrationen von 10-40%; Temperaturen 20°C; 50°C und 80°C und NaOH-Massenkonzentrationen von 4% (a), 8% (b), 12% (c) und 20% (d)

Anmerkung: Steiu et al. (2009) haben in ihrer Arbeit ebenfalls die binären Parameter berechnet. Die Ergebnisse mit diesen Parametern zeigen aber wesentlich größere Abweichungen zu den experimentellen Daten als die oben beschriebene eigene Regression. Deshalb wurden für die weiteren ASPEN-Simulationen die im Rahmen dieses Projektes regressierten binären Parameter verwendet.

## Modellbildung und Simulationsergebnisse

Das ASPEN-Schema des Kreislaufes ist in Abbildung 3-28 dargestellt. Die berechneten Drücke (in sechseckigen Rahmen) und Temperaturen (in ovalen Rahmen) sind beispielhaft für typische Randbedingungen angegeben. Bei der Modellbildung wurde der Druckverlust in den Komponenten vernachlässigt. Die Komponenten sind wie folgend definiert:

- **Absorber (ABS):** Die Funktion des Absorbers wird durch die zwei Komponenten ABS-HEAT und ABS-MIX übernommen. ABS-HEAT besteht aus dem ASPEN-Modell „Heater“ und ist so spezifiziert, dass am Austritt der reichen Lösung im Siedezustand vorliegt.
- **Expansionsventile (STH und RTH):** Beide Expansionsventile bestehen aus dem ASPEN-Modell „Valve“ und sind so definiert, dass am Austritt der Niederdruck herrscht.
- **Austreiber und Rektifikationskolonne (GEN und REC):** Der Austreiber besteht aus dem ASPEN-Modell „RadFrac“. Die reiche Lösung wird am Boden 3 zugegeben und es wird weiters keine Unterkühlung angenommen. Das Rücklaufverhältnis wird so variiert, dass sich eine Ammoniakkonzentration des Kältemitteldampfes von 99,99% ergibt.
- **Kondensator (CON):** Der Kondensator besteht aus dem ASPEN-Modell „Heater“ und ist so spezifiziert, dass am Austritt das Kältemittel in flüssiger Form im Siedezustand vorliegt.

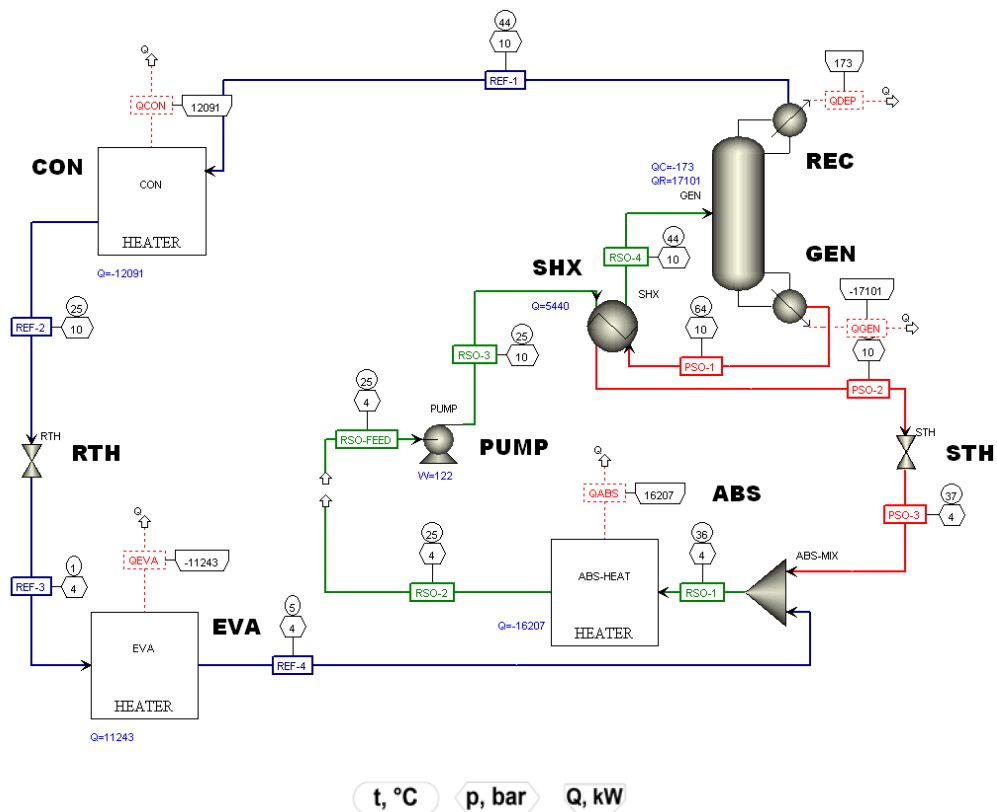


Abbildung 3-28: ASPEN-Schema des NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O/NaOH AWP-Prozesses

- **Lösungsmittelpumpe (PUMP):** Die Lösungsmittelpumpe besteht aus dem ASPEN-Modell „Pump“ und hebt den Druck am Austritt auf das Hochdruckniveau.
- **Lösungsmittelwärmetauscher (SHX):** Der Lösungsmittelwärmetauscher besteht aus dem ASPEN-Modell „HeatX“ (ein Gegenstromwärmetauscher). Weiters wird die Temperaturdifferenz zwischen reicher Lösung Eintritt und armer Lösung Austritt vorgegeben.
- **Verdampfer (EVA):** Die Funktion des Verdampfers wird durch die Komponente EVA übernommen, die aus dem ASPEN-Modell „Heater“ besteht. Er ist so spezifiziert, dass am Austritt die Dampffzahl des Kältemittels 0,99 beträgt.

Der NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O AWP-Prozess mit NaOH als Zusatz wurde bei Kondensator-/Verdampfer-Austrittstemperaturen ( $t_{CON\_OUT}/t_{EVA\_OUT}$ ) von 25/5°C und 45/5°C und bei verschiedenen Austreibertemperaturen berechnet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 3-29 dargestellt.

Wie aus dem Diagramm anschaulich hervorgeht, steigt der COP mit steigender NaOH-Konzentration. Z.B. beträgt der COP bei  $t_{CON\_OUT}/t_{EVA\_OUT} = 45/5^\circ\text{C}$  und  $t_{GEN\_OUT} = 120^\circ\text{C}$  ca. 0,5 ohne NaOH und steigt auf über 0,6 bei eine NaOH-Konzentration von 20%.

Zu erwähnen ist auch, dass die Simulationsergebnisse stark von den binären Parametern des NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O/NaOH Gemisches abhängig sind. Die Verifikation der Regression von Stoffdaten hat gezeigt, dass die relative Abweichung zwischen den regressierten und gemessenen Stoffdaten relativ hoch ist. Für die Regression der binären Parameter wurden nur die VLE-Daten verwendet. Diese gelten für den Temperaturbereich zwischen 20-80°C und NaOH-Massenkonzentrationen zwischen 4-20%. Die Simulation-Rechnungen wurden bei Austreibertemperaturen bis zu 160°C und NaOH-Massenkonzentrationen bis zu 30% (in der armen Lösung) durchgeführt. Weiters konnten die kalorischen Daten, wie z.B. Verdampfungsenthalpien oder spezifische Wärmekapazitäten, in der Literatur nicht gefunden

werden. Dadurch sind die Simulationsergebnisse auch mit einer gewissen Unsicherheit behaftet.

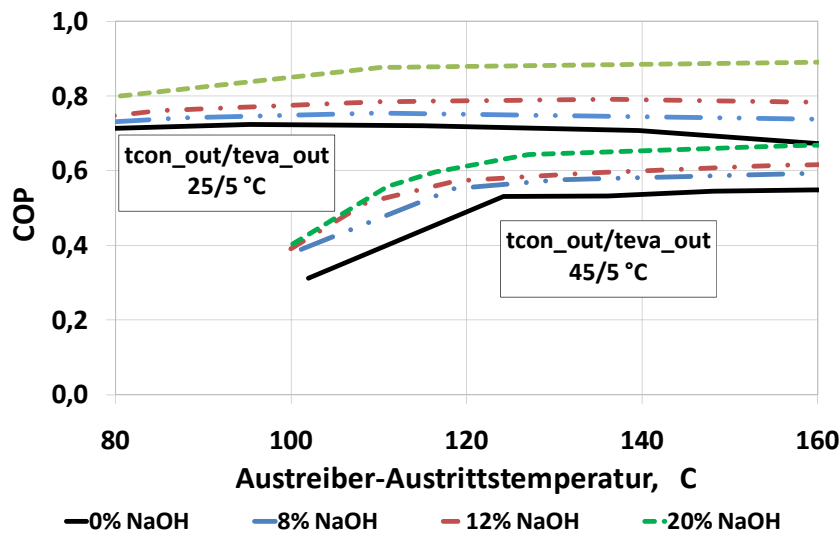


Abbildung 3-29: Abhängigkeit des COP eines NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O/NaOH AWP-Prozesses von der Austreiber-Austrittstemperatur bei Kondensator-/Verdampfer-Austrittstemperaturen von 25/5°C und 45/5°C

## Zusammenfassung

Im Rahmen des Projektes InnovAP wurden prinzipiell zwei Gruppen von Zusätzen zum NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O Gemisch identifiziert:

1. Siedetemperaturerhöhung (Gruppe LiBr, LiCl und LiNO<sub>3</sub>)
2. Siedetemperaturerniedrigung (Gruppe NaOH, KOH und LiOH)

Da vor allem eine mögliche Erniedrigung der Austreibertemperatur der AWP weitere Anwendungsgebiete eröffnet, wurde der NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O AWP-Prozess mit starken Basen detailliert mittels ASPEN Plus simuliert. Zur Simulation des NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O AWP-Prozesses mit NaOH wurde das in ASPEN Plus integrierte Data Paket „Ammonia“ verwendet. Die zusätzlichen binären Parameter wurden aus den experimentellen Dampf-Flüssig-Equilibrium Daten von Salavera et al. (2005) berechnet. Die Verifikation der thermodynamischen Stoffdaten hat gezeigt, dass die relative Abweichung der Dampfdrücke, vor allem im Bereich kleiner NH<sub>3</sub>-Konzentrationen und Temperaturen, groß ist. Die Simulationsergebnisse haben gezeigt, dass der COP eines NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O AWP-Prozesses im Allgemeinen mit steigender NaOH-Konzentration steigt.

Insgesamt scheint aus der Simulation des NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O AWP Prozesses mit starken Basen als Zusatz vielversprechend im Vergleich zu einer konventionellen NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O AWP zu sein. In Realität muss man aber möglicherweise mit Korrosionsproblemen, erhöhter Viskosität und anderen Problemen rechnen, die in der thermodynamischen Simulation nicht berücksichtigt wurden.

### 3.5 Prozesse mit ionischen Flüssigkeiten

Ionische Flüssigkeiten (IF) werden derzeit für den Einsatz in AWP-Prozessen international theoretisch und experimentell erforscht. Die Untersuchungsergebnisse zeigen, dass diese eine große Variationsbreite der Stoffeigenschaften hinsichtlich z.B. des Dampfdrucks oder thermischer und elektrochemischer Stabilität und eine große Fähigkeit zur Absorption anderer Stoffe (anorganische und organische) haben. Diese Stoffe könnten Vorteile gegenüber den derzeit verwendeten konventionellen Absorptionsmitteln, z. B. Wasser oder LiBr, aufweisen.

Als IF werden Flüssigkeiten bezeichnet, die, wie Salze, nur aus Ionen (Kationen und Anionen) bestehen. Der Unterschied zu den „bekannteren“ Salzen (Kochsalz, Lithiumbromid usw.) liegt darin, dass sie schon bei Temperaturen unter 100°C flüssig sind. Die Lage des Schmelzpunktes und andere Stoffeigenschaften von IF lassen sich über die gezielte Wahl der Kationen und Anionen „einstellen“ (Abbildung 3-30). Weiters besitzen IF einen nicht messbaren kleinen Dampfdruck.

Aufgrund dessen bieten sie sich als Absorptionsmittel in AWP-Prozessen an. International laufen derzeit einige Untersuchungen hinsichtlich des Einsatzes von ionischen Flüssigkeiten (IF) in AWP (Schaber, 2005; Seiler et al., 2008). Die ersten Ergebnisse deuten darauf hin, dass die nachteiligen Eigenschaften der konventionellen Stoffpaare durch den Einsatz der IF teilweise überwunden werden können.

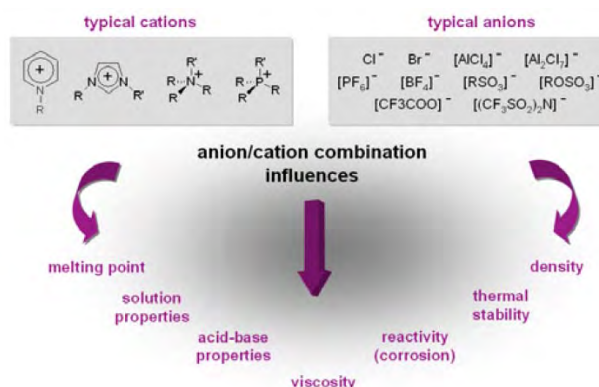


Abbildung 3-30: Wahl der Eigenschaften von ionischen Flüssigkeiten durch die Wahl von Kation und Anion (Seiler et al. 2008)

Eine detaillierte Untersuchung von ionischen Flüssigkeiten war in diesem Projekt nicht möglich. Es wird aber anschließend an das Projekt „InnovAP“ am IWT ein neues Projekt „Realisierungspotential von Absorptionswärmepumpen mit ionischen Flüssigkeiten“ („IonA“) gestartet. Das Projekt „IonA“ ist eine technische Durchführbarkeitsstudie und soll vor allem zur Evaluierung der möglichen Potentiale und Anwendungen sowie zur Vorbereitung weiterer industrieller Forschung im Gebiet der ionischen Flüssigkeiten als Absorptionsmittel für AWP-Prozesse dienen. Die Ziele des Projektes sind:

1. Detaillierte Kenntnisse über den derzeitigen Stand der Forschung und Entwicklung, bestehende Potentiale und mögliche Anwendungsgebiete im Bereich der IF.
2. Belastbare Stoffdaten und Simulationsmodelle, die es erlauben die zu erwartende Betriebsbedingungen und die Effizienz von AWP mit IF abzuschätzen.
3. Identifikation von IF und entsprechenden Anwendungen zur detaillierten Analyse und für einen Vergleich mit konventionellen AWP-Prozessen.
4. Identifikation von potentiellen Projektpartnern für Folgeprojekte.

### 3.6 Zusammenfassung thermodynamische Simulation

Im Rahmen des Projektes „InnovAP“ wurden folgende Wärmepumpenkonzepte mittels thermodynamischer Simulation in ASPEN Plus untersucht und mit konventionellen Prozessen verglichen:

1. Prozesse mit kondensierenden Hilfsstoffen im Kältemittelkreis
  - a. Kreislauf von Einstein und Szilard
  - b. Kreislauf von Rojey
2. Prozesse mit teilweisen Mischungslücken im Lösungskreis
  - a. Prozesse mit unterer kritischer Entmischungstemperatur (UKE)
  - b. Prozesse mit oberer kritischer Entmischungstemperatur (OKE)
3.  $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$  AWP-Prozess mit Zusätzen

*Kreislauf von Einstein und Szilard.* Laut Simulationsergebnisse für den Einstein-Szilard Prozess mit  $\text{C}_4\text{H}_{10}/\text{H}_2\text{O}/\text{NH}_3$  ist die erreichbare Effizienz im Vergleich zu einem konventionellen  $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$  AWP-Prozess wesentlich geringer. Mit den derzeit bekannten Stoffgemischen scheint der wirtschaftliche Einsatz dieses Prozesses nicht möglich, weshalb das Marktpotenzial derzeit als sehr gering eingeschätzt wird.

*Kreislauf von Rojey.* Die Simulationsuntersuchungen des Kreislaufes von Rojey mit zweistufiger Absorption mit dem Gemisch  $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}/\text{C}_4\text{H}_{10}$  haben demonstriert, dass dieser vor allem im Bereich kleiner Temperaturhübe und hoher Austreibertemperaturen vielversprechend scheint. Die technische Machbarkeit des Kreislaufes von Rojey mit zweistufiger Absorption wurde bereits von Cheron und Rojey (1986) nachgewiesen. Die Autoren haben aber berichtet, dass es Probleme bei der Entmischung von Butan und reicher Lösung im Absorber gab. Um den Prozess experimentell untersuchen bzw. das Marktpotential abschätzen zu können, muss die Konstruktion des Absorbers bzgl. der Entmischung des Hilfsstoffes von der reichen Lösung und Absorptionskinetik untersucht werden.

*Prozess mit UKE.* Der Versuch den Prozess mit UKE mit dem Stoffpaar Triethylamin als Kältemittel und Wasser als Absorptionsmittel zu berechnen scheiterte an fehlenden Stoffdaten in ASPEN Plus bzw. an fehlenden experimentellen Messdaten. Deshalb konnte der Prozess nicht untersucht werden.

*Prozess mit OKE.* Die mit dem AWT-Prozess mit dem Stoffgemisch Wasser/Furfural erreichbaren Leistungszahlen sind im Vergleich zum Stand der Technik geringer. Eine Realisierung dieses Prozesses scheint nur dann sinnvoll zu sein, wenn Stoffpaare gefunden werden können, die auch für niedere Temperaturniveaus anwendbar sind, einen für die gewählte Anwendung ausreichend hohen Temperaturhub ermöglichen sowie höhere Effizienzen aufweisen.

*$\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$  AWP-Prozess mit starken Basen.* Laut Simulationsergebnisse in ASPEN Plus steigt die Leistungszahl eines  $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$  AWP-Prozesses um ca. 5-20% durch Zugabe von NaOH. Um den Einfluss von starken Basen auf  $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$  AWP-Prozess überprüfen zu können, wurde dieser zur weiteren experimentellen Untersuchungen ausgewählt. Diese Untersuchungen werden in den nächsten Kapiteln beschrieben.



## 4 EXPERIMENTELLE UNTERSUCHUNGEN

In diesem Kapitel werden die im Rahmen des Projektes durchgeführten experimentellen Untersuchungen beschrieben und die Messergebnisse diskutiert. Zuerst wird auf die Korrosionstests eingegangen. Aufgrund der Test-Ergebnisse wird sodann auf die maximale NaOH-Konzentration für die weiteren Untersuchungen in einem Prüfstand geschlossen. Danach werden der Aufbau des Prüfstandes und die Regelung der Anlage beschrieben. Anschließend werden die Messergebnisse dargestellt, diskutiert und mit den aufgrund der Simulations-Rechnungen gemachten Aussagen verglichen.

### 4.1 Ziele der experimentellen Untersuchungen

Simulationsergebnisse sind stets mit einer gewissen Unsicherheit behaftet, da nicht immer bzw. nur mit sehr großem Aufwand alle möglichen realen Einflüsse berücksichtigt werden können und teilweise gewisse Vereinfachungen bei der Simulation getroffen werden müssen. Auch bei der vorangegangenen Berechnung der Leistungszahl des Dreistoffgemisches  $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}/\text{NaOH}$  musste man Abstriche hinnehmen.

Weiters ist zu erwähnen, dass zwar für die Berechnungen der Dampf-Flüssig-Gleichgewichte experimentelle Daten aus der Literatur verwendet wurden, aber für die Berechnung der Verdampfungs-Enthalpien keine experimentellen Daten gefunden wurden, weshalb diese auch mit gewissen Unsicherheiten behaftet sind.

Aus diesem Grund wurde im Rahmen des Projektes ein Teststand zur Untersuchung des Gemisches  $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}/\text{NaOH}$  aufgebaut. Durch Referenzmessungen mit dem binären Stoffpaar  $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$  ist es möglich, die Wirkung der Zugabe von NaOH zu bestimmen. Daraus können anschließend Aussagen über die technische Umsetzbarkeit dieses Prozesses gewonnen werden.

Wie bereits einleitend erwähnt, wurden die Untersuchungen des Einflusses von NaOH auf  $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$  AWP-Prozess in zwei Schritte durchgeführt:

1. Korrosionstest
2. Aufbau und Betrieb eines  $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$  AWP-Prüfstandes mit und ohne NaOH

Laut einschlägiger Literatur (Steiu et al., 2009; Philips und Whitlow, 1998) ist bekannt, dass die Korrosivität des  $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$  Gemisches durch die Zugabe der starken Basen erhöht wird. Dies kann zu unerwünschten Betriebsstörungen und sogar zur Zerstörung des ganzen Prüfstandes führen. Um dies zu vermeiden, werden die Einsatzgrenzen des Gemisches durch Korrosionstest abgeschätzt.

Die Ziele des zweiten Teiles der experimentellen Untersuchungen war es, den Einfluss von NaOH auf die Effizienz eines  $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$  AWP-Prozesses messtechnisch zu untersuchen und mit den rechnerischen Werten zu vergleichen. Aufgrund dieser Messdaten wurde sodann das thermodynamische Modell des Prüfstandes in ASPEN Plus nachgebildet und die Absorptions- und Rektifikationsvorgänge detailliert analysiert.

## 4.2 Korrosionstests, Aufbau und Ergebnis

Dieses Kapitel geht auf die Problematik der Spannungsrisskorrosion von Metallen in Anwesenheit von NaOH ein. Aus Mangel an verfügbarer Literatur über das Korrosionsvermögen des Dreistoffgemisches  $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}/\text{NaOH}$  wurden im Rahmen des Projektes eigene Korrosionsversuche durchgeführt (Kalkgruber, 2009).

### 4.2.1 Spannungsrisskorrosion (SpRK)

Die SpRK wird von den Korrosionsarten am meisten gefürchtet, weil sie schnell zur Werkstoffzerstörung führt und im Allgemeinen erst nach dem Versagen des Bauteils bemerkt wird. Charakteristisch für die SpRK ist die verformungsarme Trennung ohne Bildung von sichtbaren Korrosionsprodukten. SpRK erfolgt nur an passivierbaren Metallen durch Störung der Deckschicht, die eine schützende Funktion innehat. Nach Briehl (2008) müssen noch zusätzlich folgende Voraussetzungen gleichzeitig erfüllt sein:

- anfälliger Werkstoff gegenüber SpRK
- Kontakt mit spezifischem Angriffsmittel
- ausreichend hohe Zugspannungen

Wenn diese Bedingungen erfüllt sind, kann der Ablauf der SpRK, wie er in Abbildung 4-1 dargestellt ist, folgendermaßen ablaufen:

- In der Ausgangslage ist der Werkstoff vollständig mit einer Deckschicht, hier allgemein als Oxidfilm bezeichnet, überzogen.
- Die Deckschicht wird streng lokalisiert durch ein nach außen vordringendes Gleitband durchstoßen. Dieser Bereich stellt nun eine kleine hochaktive Lokalanode dar. Es erfolgt nun eine anodische Metallauflösung an der empfindlichsten Stelle des belasteten Bauteils.
- Der Korrosionsangriff folgt dem Gleitband in den Werkstoff hinein.
- Wenn der Werkstoff in der Lage ist an der Korrosionsstelle eine Deckschicht wieder aufzubauen, kommt der Riss vorübergehend zum Stillstand.
- Auf Grund der schon erfolgten Metallauflösung entsteht eine Kerbe, die zu einer lokalen Spannungserhöhung führt und die gerade gebildete Deckschicht wieder aufreißen lässt. Ist keine Zwischenrepassivierung möglich, dann erfolgt der Angriff kontinuierlich in die Tiefe und der Riss breitet sich mit steigender Geschwindigkeit aus.

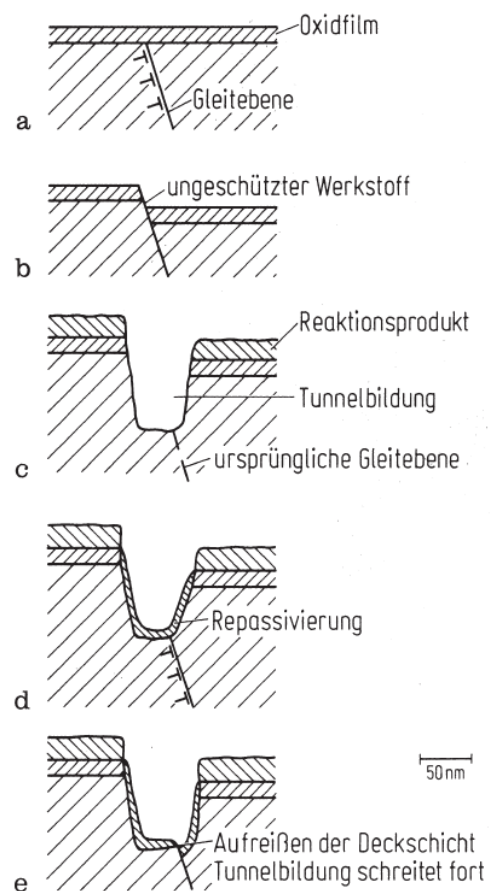


Abbildung 4-1: Ablauf der SpRK (Speckhardt und Gugau, 2005)

#### 4.2.2 Korrosionsuntersuchungen am Dreistoffgemisch $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}/\text{NaOH}$

Um das Korrosionsvermögen des Dreistoffgemisches  $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}/\text{NaOH}$  besser beurteilen zu können, wurden mehrere kleine Probenbehälter gebaut, die in Abbildung 4-2 zu sehen sind. Je Behälter kamen eine Holländerverschraubung (Werkstoff: 1.4401), zwei Korbbogenböden (Werkstoff: 1.4401) sowie je ein Kugelhahn zum Einsatz. Als Dichtmaterial wurde beständiges PTFE verwendet. Um möglichst verschärfte und realistische Bedingungen zu erhalten, wurde eine Nachbehandlung der Schweißnähte durch Beizen nicht vorgenommen.

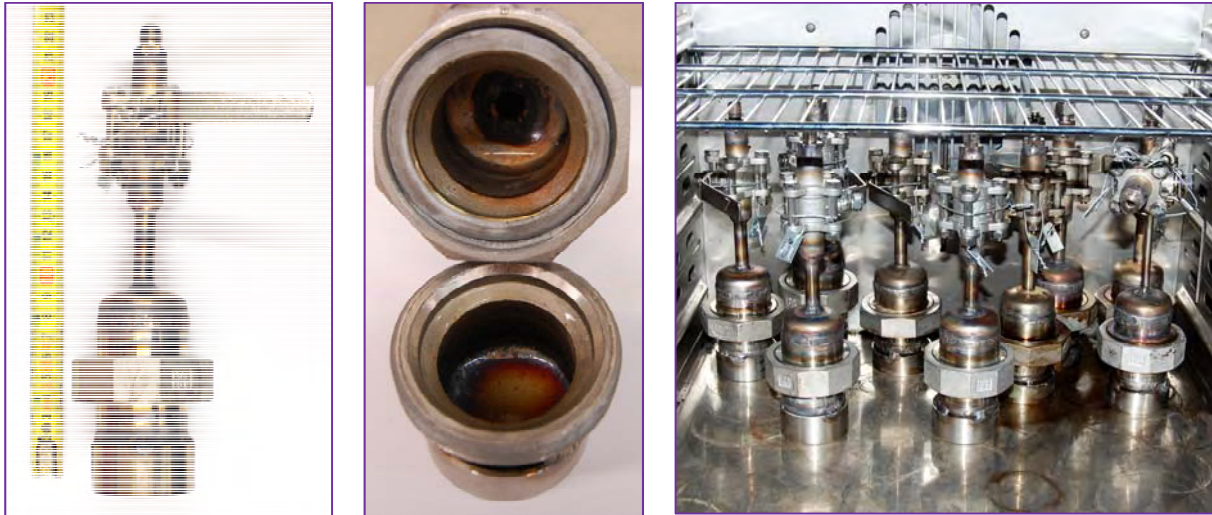


Abbildung 4-2: li.: Abmaß eines Probenbehälters; mi.: geöffneter Probenbehälter re.: Probenbehälter im Ofen

In jeden Behälter wurden dann verschiedene Materialproben (1.4301, 1.4571), die zuvor gravimetrisch erfasst wurden, eingebracht. Anschließend wurden die Probenbehälter mit den beinhaltenden Materialproben auf Dichtheit überprüft, vakuumiert und schlussendlich mit verschiedenen  $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}/\text{NaOH}$  Mischungen halbvoll gefüllt. Es stellte sich ein Flüssigkeitsspiegel ein, in der die untere Hälfte der Probe mit der flüssigen Lösung, und die obere Hälfte mit einem Dampfgemisch aus Wasser und Ammoniak in Kontakt standen. Insgesamt wurden drei unterschiedliche Mischungen bei einer Temperatur von  $160^\circ\text{C}$  untersucht. Jeder Probebehälter mit annähernd gleicher Mischung und gleichen Materialproben wurde dreifach ausgeführt, die nach einer Laufzeit von 3, 5 bzw. 7 Wochen geöffnet und untersucht wurden. Dadurch war es möglich den zeitlichen Verlauf der Korrosion abzubilden.

Eine Übersicht der realisierten Mischungen ist in Tabelle 4-1 zusammengefasst. Es ist zu erwähnen, dass sich die Massenkonzentrationen der einzelnen Bestandteile auf eine salzfreie Basis beziehen (Gl. 3-3).

Nach Ablauf der ersten drei Wochen wurden die Behälter E, H, und J wieder geöffnet und die Proben gravimetrisch erfasst. Wie zu erwarten war, fand auf Grund der Ausbildung einer Deckschicht, bei beiden Stahlsorten an den Proben kein messbarer Materialabtrag statt. Lediglich eine schwarze Verfärbung an der oberen Hälfte der Proben konnte festgestellt werden (Abbildung 4-3 links). Diese Verfärbung konnte nur vom Ammoniak herrühren, da NaOH im Probenbehälter E nicht beigemischt wurde. Welche Reaktion oder Mechanismus dahinter steckt, konnte bis dato noch nicht geklärt werden.

Tabelle 4-1: Übersicht der realisierten Mischungen in den Probenbehältern A bis J

Probenbehälter	Massenkonzentration			Versuchsdauer
	W <sub>NH<sub>3</sub></sub>	W <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	W <sub>NaOH</sub>	
A	13,52 %	86,48 %	-	6 Wochen
B	10,45 %	89,55 %	22,14 %	7 Wochen
C	9,22 %	90,78 %	22,14 %	7 Wochen
D	9,68 %	90,32 %	9,90 %	7 Wochen
E	9,80 %	90,20 %	-	3 Wochen
F	12,38 %	87,62 %	9,94 %	5 Wochen
H	18,11 %	81,89 %	19,77 %	3 Wochen
I	14,37 %	85,63 %	20,67 %	5 Wochen
J	12,58 %	87,42 %	9,92 %	3 Wochen

Auch die Dichtheit der Probenbehälter war nach einer Zeit von 3 Wochen noch kein Problem. Es muss aber erwähnt werden, dass die obere Schweißnaht bei den stehenden Behältern nicht in Kontakt mit der NaOH-haltigen Lösung kam. Aus diesem Grund wurden 2 Wochen vor Ende der Versuchsdauer die übrigen Behälter (A bis D, F und I) so positioniert, sodass der flüssige Elektrolyt die obere Schweißnaht im Probenbehälter teilweise benetzen konnte. Das erklärt auch die vollständige Verfärbung der Materialproben im Behälter I.

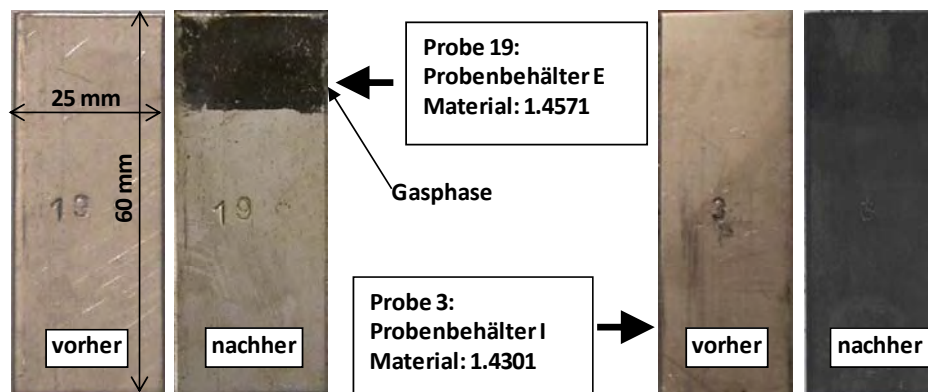


Abbildung 4-3: Proben mit Verfärbung durch NH<sub>3</sub> im vorher/nachher Vergleich (Probe E nach 3 Wochen, Probe I nach 5 Wochen)

Nach Ablauf der restlichen Versuchsdauer (insgesamt 5 bzw. 7 Wochen) wurden die anderen Proben und Behälter untersucht. Auf den ersten Blick wurde aber klar, dass einige Probenbehälter undicht geworden sind (Abbildung 4-4).

An den undichten Stellen wuchsen schwammartige, gelbliche „Wucherungen“ hervor. Es handelte sich dabei um Natriumhydroxid, das bei einer Temperatur von 160°C kristallisierte. Von den Undichtheiten waren jene Probenbehälter betroffen, die mit einer NaOH-Massenkonzentration von 20% gefüllt waren. Dies waren die Behälter B, C und I. Neben großen austretenden Mengen von NaOH wurden auch ganz kleine Punkte (vermutlich Haarrisse) beobachtet, an denen sich diese gelblichen Wucherungen zeigten. Die Undichtheiten zeigten sich vor allem in der Nähe der Schweißnähte. In Abbildung 4-4 sind die kleinen Undichtheiten der Probenbehälter I und C dargestellt.

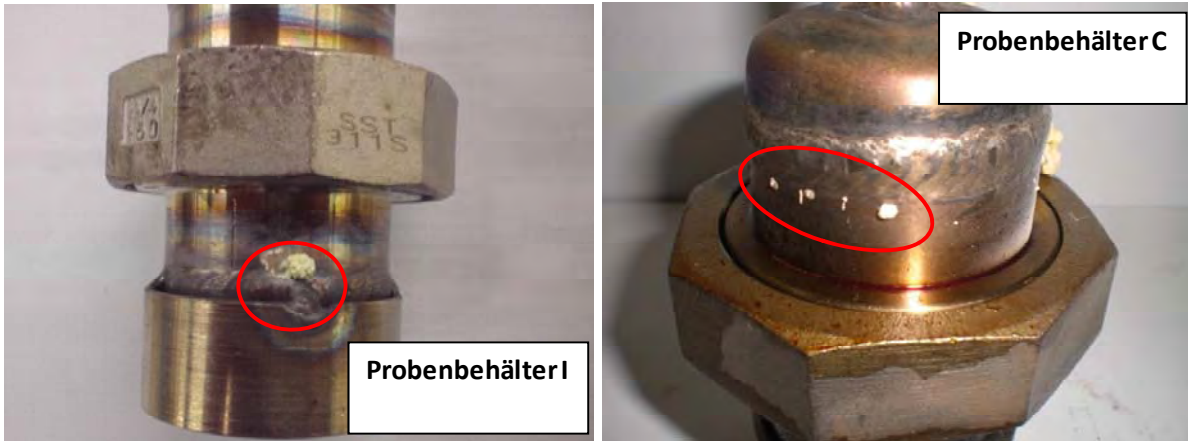


Abbildung 4-4: li.: Probenbehälter I mit Korrosionsangriff Schweißnaht unten, re.: Probenbehälter C mit kleinen Punkten Schweißnaht oben

An den Proben, die in diesen Probenbehältern waren, konnte aber kein Materialabtrag festgestellt werden. Lediglich die schwarze Verfärbung der gesamten Probe wurde beobachtet (Abbildung 4-3 rechts). Kleinere Undichtheiten, die bei der Verschraubung entstanden, könnten durch das Fließen der PTFE-Dichtung hervorgerufen worden sein.

#### 4.2.3 Zusammenfassung

Die Korrosionstests bestätigen, dass, wie aus facheinschlägiger Literatur (Steiu et al., 2009; Philips und Whitlow, 1998) bekannt, die Korrosivität des ternären Gemisches  $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}/\text{NaOH}$  höher als die des konventionellen Arbeitsstoffpaar  $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$  ist. Die Ergebnisse zeigen, dass bei Verwendung des Stahls 1.4401 für das Gemisch  $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}/\text{NaOH}$  bei einer Konzentration  $\geq 20\%$  NaOH und einer Temperatur  $\geq 160^\circ\text{C}$  mit unzulässig hoher Korrosion zu rechnen ist. Bei der Probe mit 10% NaOH-Massenkonzentration konnten im Zeitraum von 7 Wochen keine Schäden beobachtet werden. Aus diesem Grund wurde die NaOH-Massenkonzentration im Teststand auf 10% beschränkt.

### 4.3 AWP-Versuchsstand

Dieses Kapitel beschreibt den realisierten AWP-Kreislauf, die Regelung der Prozessgrößen sowie die einzelnen Komponenten des Teststandes. Im Weiteren wird auch auf die benötigte Infrastruktur, wie die externen Wärmequellen bzw. -senken eingegangen.

#### 4.3.1 Realisierte Prozessführung

Als einer der wichtigsten Parameter für den Aufbau des Teststandes wurde die messtechnische Zugänglichkeit gesehen. Durch Einbau von Schaugläsern in Verdampfer und Absorber kann man einen besseren Einblick in die einzelnen Komponenten erlangen, um zukünftig mögliche Auswirkungen der Zusätze auf den Fallfilm direkt beobachten zu können. Das Hauptaugenmerk des Teststandes liegt vor allem auf der Validierung der Simulationsergebnisse des AWP-Prozesses mit dem binären Stoffgemisch  $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$  und dem Zusatz  $\text{NaOH}$ .

Um den vorab simulierten Effekt der Effizienzsteigerung einer  $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$  AWP durch Zugabe von  $\text{NaOH}$  auch experimentell zu belegen, wurde eine einstufige Absorptionswärmepumpe mit einem Lösungsmittelwärmetauscher (SHX), wie in Abbildung 4-5 dargestellt, realisiert.

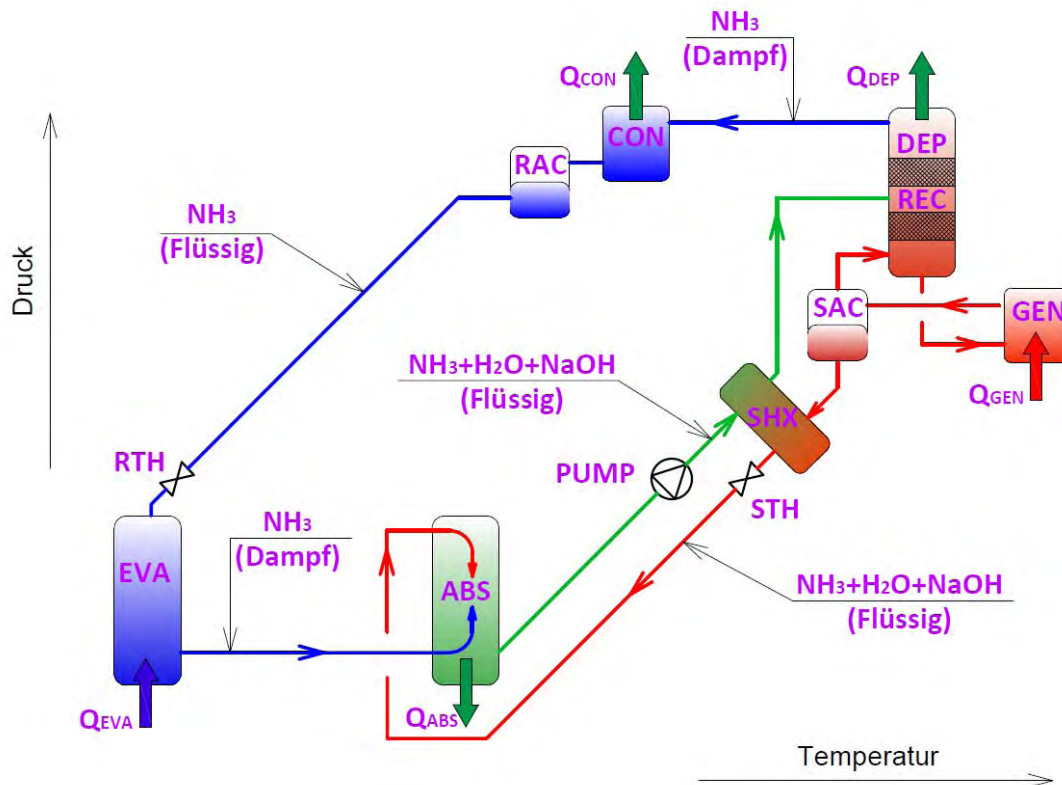


Abbildung 4-5: Prozessführung AWP-Teststand: ABS- Absorber; CON – Kondensator; DEP – Dephlegmator; EVA – Verdampfer; GEN – Austreiber; PUMP – Lösungsmittelpumpe; RAC – Kältemittelbehälter; SAC – Lösungsmittelbehälter; SHX – Lösungsmittelwärmetauscher; RTH – Kältemitteldrossel; STH – Lösungsmitteldrossel.

### 4.3.2 Komponenten

Im Folgenden werden alle Komponenten beschrieben, die zur Realisierung des in Abbildung 4-5 dargestellten Kreislaufes notwendig sind. Beginnend bei den Hauptkomponenten Verdampfer, Absorber, Rektifikationskolonne mit Dephlegmator, Austreiber und Kondensator, erfolgt dann anschließend die Beschreibung der Lösungsmittelpumpe, Lösungsmitteldrossel, Kältemitteldrossel und der einzelnen Sammelbehälter.

#### Verdampfer (EVA)

Für die Verdampfung des Kältemittels können grundsätzlich verschiedene Bauarten von Wärmetauschern eingesetzt werden. Im Fall von Absorptionsanlagen, die mit Ammoniak und Wasser arbeiten, gelangt aber, selbst bei ausreichender Rektifikation, immer etwas Wasser in den Kältekreislauf (Kondensator und Verdampfer). Dieses Wasser bindet einen Teil des Ammoniaks, und könnte unverdampft im Verdampfer zurückbleiben und einen großen Temperaturgleit und als Folge dessen ein Sinken des Niederdrucks bewirken. Dadurch wird die Kälteleistung in einem erheblichen Maße vermindert. Ziel muss es also sein, diese unverdampft gebliebene Lösung aus dem Verdampfer zu entfernen.

Im Falle des aufgebauten Teststandes wurde ein Fallfilmverdampfer realisiert. Die Funktion und Konstruktion wird an Hand der Abbildung 4-6a erläutert. Hauptbestandteile des Verdampfers sind zwei unterschiedlich große, ineinander geschobene Rohre ( $\varnothing 48,3 \times 3$  mm und  $\varnothing 21,3 \times 3$  mm) und ein Verteilstück ( $\varnothing 21,3 \times 1$  mm; Abbildung 4-6a Detail A), das eine gleichmäßige Fallfilmbenetzung garantieren soll.

Tritt nun flüssiges Kältemittel durch den Kältemiteleintritt ( $\varnothing 10,2 \times 2$  mm), durch das Verteilstück, ein, so fließt die zu verdampfende Flüssigkeit als zusammenhängender Flüssigkeitsfilm über die Außenfläche des dünneren Rohres ( $\varnothing 21,3 \times 2$  mm) durch Einwirkung der Schwerkraft von oben nach unten. Im Gegenstrom dazu, fließt auf der Innenseite des dünneren Rohres das Kaltwasser, das als Niedertemperaturwärmequelle fungiert, von unten nach oben. Das nach unten strömende Kältemittel verdampft und strömt durch den Kältemittelaustritt ( $\varnothing 10,2 \times 2$  mm) in den Absorber. Zusätzlich wurden am Innenrohr auf der Außenseite Wendeln angebracht ( $\varnothing 1,5$  mm,  $\alpha 24^\circ$ ). Sie sollen zu einer besseren Benetzung des Fallfilms auf der Kältemittelseite führen (Abbildung 4-6a Detail A). Um den Wärmeübergang auf der Kaltwasser-Seite zu verbessern, wurde der Durchgangsquerschnitt des Innen-Rohres ( $\varnothing 21,3 \times 2$  mm) durch Einbau eines noch kleineren Rohres ( $\varnothing 10,2 \times 2$  mm) und einer Wendel ( $\varnothing 2,5$  mm,  $43^\circ$ ; Abbildung 4-6a Detail A) reduziert.

Die konstruktive Ausführung des Verteilstück ist im Detail A (Abbildung 4-6a), wie auch in Abbildung 4-6b ersichtlich. In Abbildung 4-6b ist von links nach rechts das Innenrohr ( $\varnothing 21,3 \times 2$  mm), das Verteilstück ( $\varnothing 21,3 \times 1$  mm) und das Außenrohr ( $\varnothing 48,3 \times 3$  mm) abgebildet. Das Innenrohr, welches vom Kaltwasser durchflossen wird, verjüngt sich im oberen Teil. Dadurch kann das Verteilstück, ein Rohr mit dem gleichen Durchmesser wie das Innenrohr, darüber geschoben werden. Das Verteilstück ist ein Rohr, in dem, in drei übereinander angeordnete Reihen, jeweils etwas versetzt, je acht 1 mm Löcher gebohrt wurden. Das Kältemittel strömt nun durch den Kältemiteleintritt in das Verteilstück hinein, das unten schlüssig mit dem Innenrohr verschweißt wurde. Dadurch kann das Kältemittel nur durch die kleinen Löcher austreten und es erfolgt eine gleichmäßige Fallfilmbenetzung über den gesamten Umfang. Auf der rechten Seite der Abbildung 4-6b ist noch das größere Außenrohr mit der Bohrung für den Kältemiteleintritt und den zwei Schaugläsern zu sehen. Sie dienen dazu, um eine mögliche Fehlfunktion des Verdampfers (Überfüllen) oder eine Unterbrechung des Fallfilmes besser erkennen zu können. Insgesamt sind vier Schaugläser am Außenrohr auf unterschiedlicher Höhe angeordnet worden.

Die Auslegung der Wärmeleistung  $\dot{Q}$  des Verdampfers erfolgte vereinfacht unter der Annahme einer konstanten Kältemitteltemperatur nach Gl. 4-1 (Polifke et al., 2005):

$$\dot{Q} = \frac{2 \cdot \pi \cdot H \cdot \Delta T_{\log}}{\frac{1}{\alpha_L \cdot r_a} + \frac{1}{\lambda_{EVA}} \cdot \ln \frac{r_a}{r_i} + \frac{1}{\alpha_W \cdot r_i}}$$

Gl. 4-1

$\Delta T_{\log}$ ... logarithmische Temperaturdifferenz, [K]

$r_a$ ..... Außen-Radius des Rohres, [m]

$r_i$ ..... Innen-Radius des Rohres, [m]

$\lambda_{EVA}$  .... Wärmeleitzahl des Rohres, [W/(m·K)]

$\alpha_W$ ..... Wärmeübergangszahl für Kaltwasser, [W/(m<sup>2</sup>·K)]

$\alpha_L$ ..... Wärmeübergangszahl für Fallfilm, [W/(m<sup>2</sup>·K)]

Für die Berechnung der Wärmeübergangszahl im Fallfilm  $\alpha_L$  des Fallfilmverdampfers wurden die Gleichungen von Niederhauser und Trepp (1994) verwendet. Die Wärmeübergangszahlen für das Kaltwasser  $\alpha_W$  wurden nach dem VDI-Wärmeatlas (2006) Kapitel Ga für gerade Rohre berechnet und für die Wärmeleitzahl  $\lambda_{EVA}$  von hochlegiertem Stahl wurde ein Wert von 45 W/(m K) (Grote und Feldhusen, 2005) gewählt.

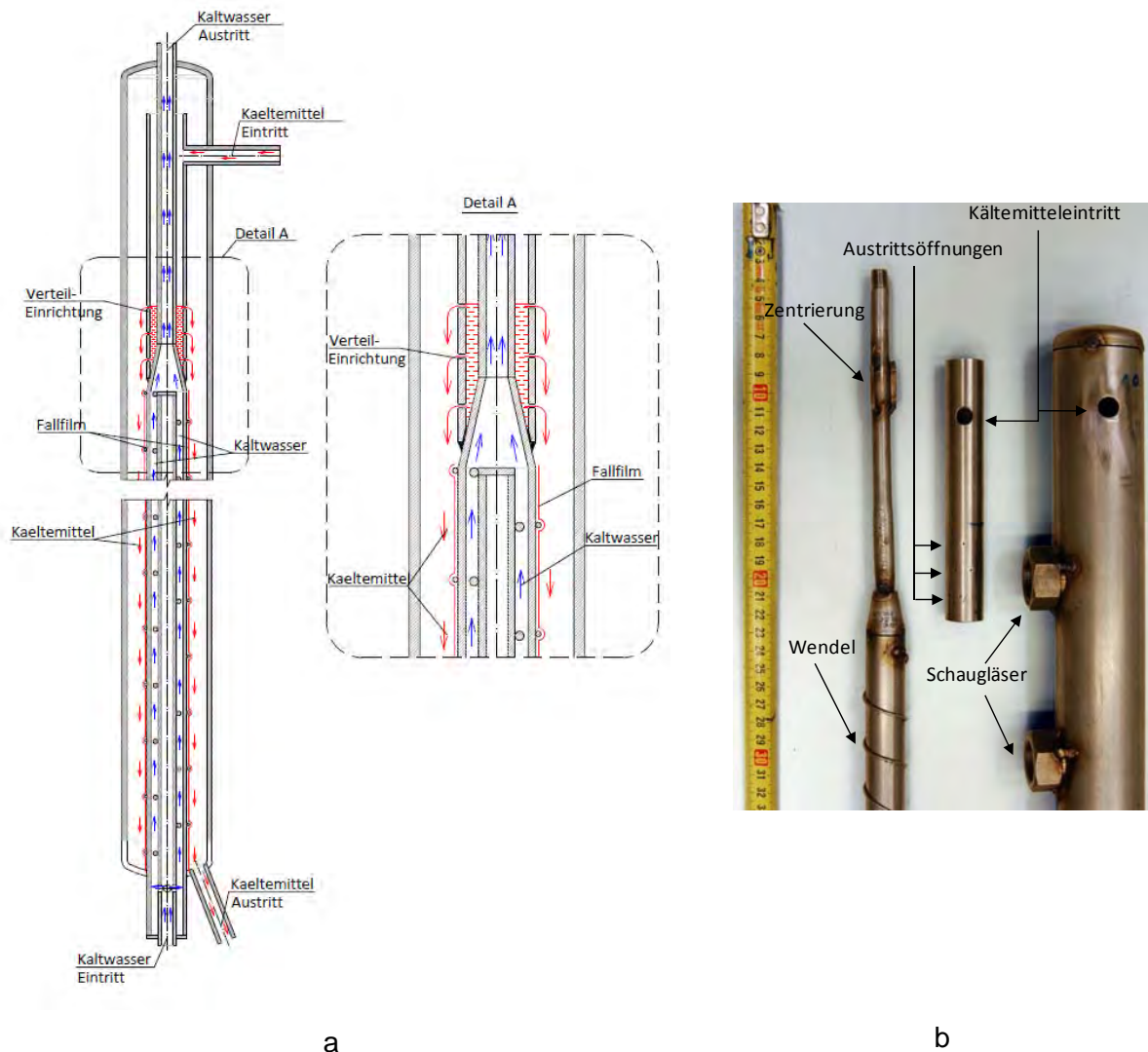


Abbildung 4-6: Fallfilm-Verdampfer: a) Schema Fallfilm-Verdampfer (Detail A: Wendeln und Verteilstück); b) Innenrohr, Verteilstück und Außenrohr (EVA)



Der Kältemittelmassenstrom liegt laut Berechnungen mit ASPEN Plus zwischen 1 und 20 kg/h. In Tabelle 4-2 sind nun die Berechnungsergebnisse für zwei verschiedene logarithmische Temperaturdifferenzen zusammengefasst.

Tabelle 4-2: Wärmeübergangszahlen für Verdampfer

Größe	Wert		Einheit
	$\Delta T_{LOG}=5\text{ K}$	$\Delta T_{LOG}=15\text{ K}$	
Rieselmenge	1	20	kg/h
Wärmeübergangszahl Fallfilm, $\alpha_L$	9340	3349	W/(m <sup>2</sup> K)
Wärmeübergangszahl Kaltwasser, $\alpha_W$	4097	3926	W/(m <sup>2</sup> K)
Wärmeleitfähigkeit, $\lambda_{EVA}$	45	45	W/(m K)
Fallfilm-Fläche	0,127		m <sup>2</sup>
U-Wert	1448	1165	W/(m <sup>2</sup> K)
Verdampfer-Leistung, $Q_{EVA}$	920	2230	W

Es zeigt sich, dass bei dem verwendeten Rohr ( $\varnothing 21,3 \times 2\text{ mm}$ ) bei kleinen Rieselmengen der Wärmeübergang des Kaltwassers die für den Wärmeübergang primär dominierende Größe ist. Bei höheren Rieselmengen kommt schließlich noch der Wärmeübergang des Fallfilms zur Geltung. Der Einfluss der Wärmeleitfähigkeit der Rohrwand/Wärmeüberträgerfläche ist sehr gering.

### Absorber (ABS)

Grundsätzlich lassen sich die in AWP-Prozessen verwendeten Absorber in zwei Bauarten einteilen: Blasenabsorber und Fallfilmabsorber (siehe Niebergall, 1981). Für den Teststand wurde ein Fallfilmabsorber vorgesehen, da bei diesem Typ mit keinen hydraulischen Problemen im Vergleich zum Blasenabsorber zu rechnen ist. Ein weiterer Vorteil ist die genau definierte Fläche zwischen dem Kältemittel und der armen Lösung, die es ermöglicht den Einfluss der Zusätze, wie NaOH besser beobachten zu können. Der entwickelte Fallfilmabsorber ist in Abbildung 4-7 dargestellt. Der Aufbau ähnelt dem zuvor beschriebenen Verdampfer. Sie unterscheiden sich lediglich in ihrer Größe.

Die arme Lösung strömt durch einen Anschluss in das Verteilstück ein. In dieser wird durch, in drei Reihen, angeordnete Öffnungen (Abbildung 4-7 Detail A) die arme Lösung gleichmäßig auf der Außenseite des Innenrohres ( $\varnothing 33,7 \times 3,2\text{ mm}$ ) verteilt und rieselt entlang dem Innenrohr nach unten. Zur Verbesserung der Fallfilmbenetzung wurde wiederum eine Wendel ( $\varnothing 1,5\text{ mm}$ ,  $16^\circ$ ; Abbildung 4-7 Detail A) installiert. Im unteren Teil des Absorbers tritt nun das, vom Verdampfer kommende, dampfförmige Kältemittel ein, strömt nach oben und wird durch die arme Lösung absorbiert. Die dabei entstehende reiche Lösung fließt nach unten und gelangt im unteren Teil des Absorbers durch einen Anschluss in die nächste Komponente, die Lösungsmittelpumpe.

Die durch Absorption entstehende Wärme wird an den Kühlwasser-Kreis abgegeben. Das Kühlwasser tritt unten in das Innenrohr ( $\varnothing 33,7 \times 3,2\text{ mm}$ ) ein und fließt nach oben. Um den Wärmeübergang auf der Kühlwasser-Seite zu verbessern, wurde der Durchgangsquerschnitt des Innen-Rohres durch Einbau eines noch kleineren Rohres ( $\varnothing 21,3 \times 3,2\text{ mm}$ ) und einer Wendel ( $\varnothing 1,5\text{ mm}$ ,  $24^\circ$ ; Abbildung 4-7 Detail A) reduziert.

Um den Einfluss der starken Basen wie NaOH auf die Fallfilmbenetzung beobachten zu können, wurden entlang dem Absorber wiederum vier Schaugläser eingebaut.

Die Auslegung der Wärmeleistung des Absorbers erfolgte nach Gl. 4-1. Die Wärmeübergangszahlen für das Kühlwasser  $\alpha_W$  wurden nach dem VDI-Wärmeatlas (2006) Kapitel Ga für gerade Rohre berechnet und für die Wärmeleitfähigkeit  $\lambda_{EVA}$  von hochlegiertem Stahl wurde ein Wert von  $45\text{ W/(m K)}$  (Grote, et al., 2005) gewählt.

Für die Berechnung des Wärmeübergangs im Fallfilmabsorber  $\alpha_w$  von  $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$  AWP wurden die Gleichungen von Niebergall (1981) herangezogen. Laut Niebergall (1981) ist die Wärmeübergangszahl des Fallfilms von der Lösungstemperatur und -konzentration abhängig. Bei steigender Temperatur erhöht sich die Wärmeübergangszahl, während sie bei einer  $\text{NH}_3$ -Konzentration von 30-40% ein Minimum aufweist.

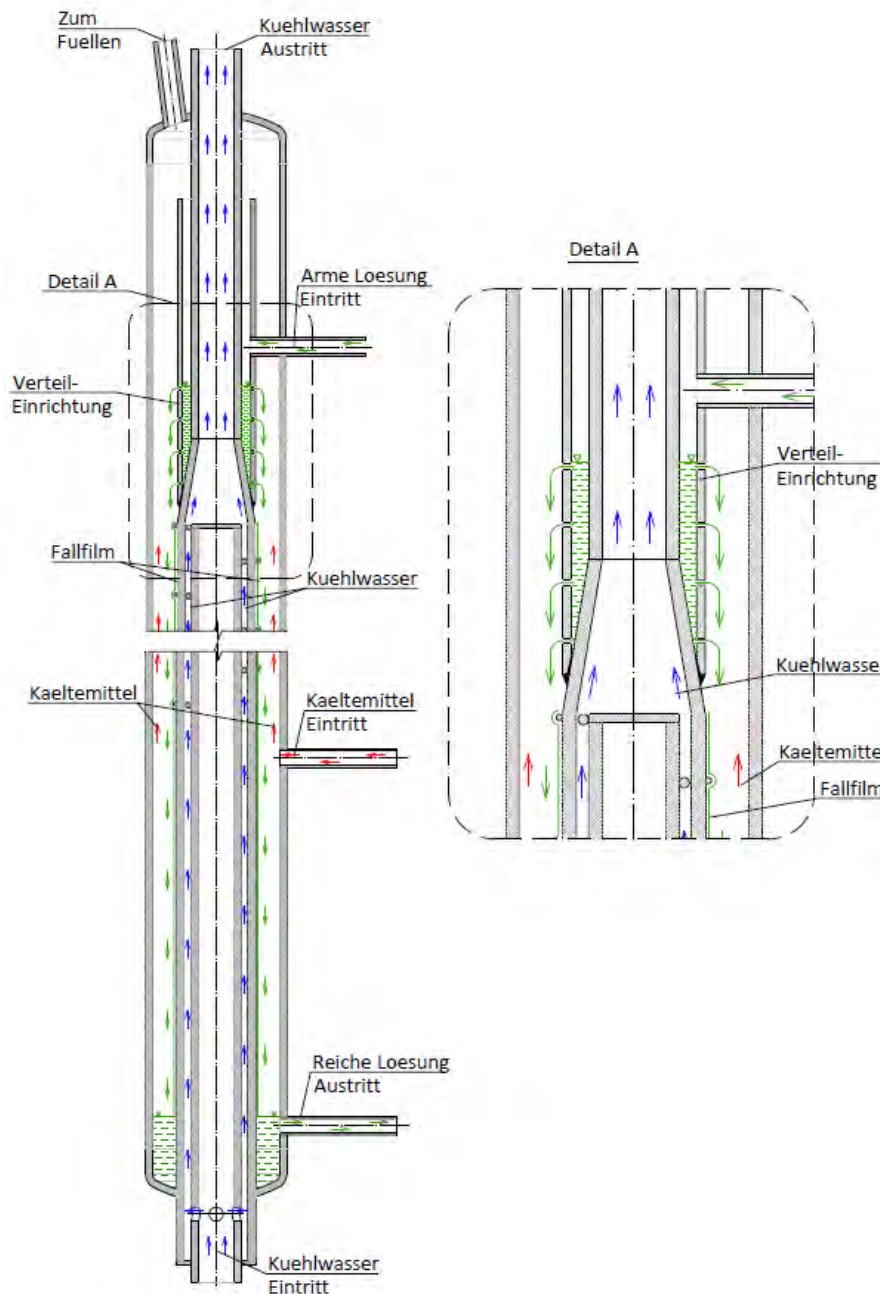


Abbildung 4-7: Schema Fallfilm-Absorber (Detail A Verteilstück und Wendeln)

Die Berechnung der Wärmeübergangszahl im Fallfilm wurde für zwei Fälle durchgeführt:

- Austritt der reichen Lösung aus Absorber:  $t_{\text{rso ABS out}} = 20^\circ\text{C}$ ;  $\xi_{\text{rso ABS out}} = 40\%$ ;  $m_{\text{RSO}}=3$  kg/h
- Austritt der reichen Lösung aus Absorber:  $t_{\text{rso ABS out}} = 55^\circ\text{C}$ ;  $\xi_{\text{rso ABS out}} = 45\%$ ;  $m_{\text{RSO}}=30$  kg/h

Das Ergebnis der Berechnung ist in Tabelle 4-3 für zwei mittlere logarithmische Temperaturdifferenzen zw. Lösung und Kühlwasser (8,4 und 23,5 K) zusammengefasst.

Tabelle 4-3: Wärmeübergangszahlen im Fallfilm-Absorber

Größe	$t_{\text{rso ABS out}} = 20^{\circ}\text{C}$ $t_{\text{psso ABS in}} = 30^{\circ}\text{C}$ $\xi_{\text{rso}} = 40\%$	$t_{\text{rso ABS out}} = 55^{\circ}\text{C}$ $t_{\text{psso ABS in}} = 65^{\circ}\text{C}$ $\xi_{\text{rso}} = 45\%$	$t_{\text{rso ABS out}} = 20^{\circ}\text{C}$ $t_{\text{psso ABS in}} = 45^{\circ}\text{C}$ $\xi_{\text{rso}} = 40\%$	$t_{\text{rso ABS out}} = 55^{\circ}\text{C}$ $t_{\text{psso ABS in}} = 80^{\circ}\text{C}$ $\xi_{\text{rso}} = 45\%$	Einheit
Rieselmenge	3	30	3	30	kg/h
Wärmeübergang Fallfilm, $\alpha_L$	398	1418	398	1418	W/(m <sup>2</sup> K)
Wärmeübergang Kühlwasser, $\alpha_W$	2688	4784	1929	5696	W/(m <sup>2</sup> K)
Wärmeleitzahl, $\lambda_{\text{ABS}}$	45	45	45	45	W/(m K)
$\Delta T_{\text{LOG}}$	8,4	8,4	23,5	23,5	K
Fallfilm-Fläche	0,191				m <sup>2</sup>
U-Wert	330	958	309	995	W/(m <sup>2</sup> K)
Leistung, $Q_{\text{ABS}}$	526	1538	1385	4469	W

### Lösungsmittelpumpe

Für NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O AWP kleiner Leistung sind derzeit keine kostengünstigen geeigneten Lösungsmittelpumpen am Markt verfügbar. Die Anforderungen an die Pumpe sind im Wesentlichen nach Moser (2008):

- Die Druckänderung soll möglichst unabhängig vom Volumenstrom sein.
- Der Betrieb mit Medien geringer Viskosität muss möglich sein.
- Die zuverlässige Abdichtung nach außen muss gegeben sein.
- Der NPSH Wert muss möglichst niedrig sein, um Kavitation zu vermeiden
- Die Pumpe soll kostengünstig, zuverlässig und effizient sein.

Ausgehend von diesen Anforderungen wurde für den Teststand eine Kolben-Membranpumpe angeschafft. Mittels Membran erfolgt eine Trennung des zu fördernden Mediums vom Antrieb. Dadurch kann sichergestellt werden, dass keine schädlichen Einflüsse des Gemisches NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O/NaOH auf den Antrieb einwirken. Die Auslenkung der Membran geschieht hydraulisch, indem Öl durch einen Kolben in Vor- und Zurückbewegung versetzt wird. Das Öl versetzt wiederum die Membran in Bewegung. Dieser Pumpentyp vereint die Korrosions- und Verschleißbeständigkeit mit den hohen erreichbaren Drücken. Eine von Druckänderung unabhängige Steuerung des Volumenstroms wurde mit Hilfe eines Frequenzumrichters realisiert. Dadurch kann die Leistung der Pumpe stufenlos variiert werden. In Abbildung 4-8 ist das Funktionsprinzip der Membranpumpe schematisch dargestellt.

Um einen einwandfreien Betrieb der Pumpe zu gewährleisten, weisen die Hersteller auf einen erforderlichen Mindestdruck auf der Saugseite von 4 bar hin. Sollte der Druck unter den benötigten Mindestdruck fallen, kann die Membran nicht mehr zur Ölseite zurückgedrückt werden und der Durchfluss kommt zum Erliegen. In der Praxis hat sich jedoch ein geringerer Wert von ca. 3 bar als ausreichend gezeigt. Ausgehend von der Begrenzung des Niederdrucks ergibt sich als untere Grenze für das Kaltwasser eine Temperatur von -10°C.

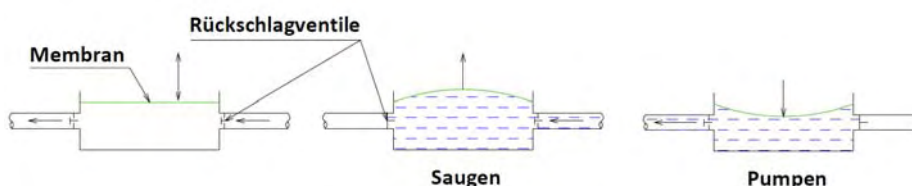


Abbildung 4-8: Prinzipskizze der Membran-Lösungsmittelpumpe

## **Wärmetauscher (SHX/GEN/CON)**

Für die gewählte Prozessführung sind zusätzlich zum erwähnten Absorber und Verdampfer noch drei weitere Wärmetauscher notwendig. Für den Lösungswärmetauscher, Kondensator und Generator wurden konventionelle Plattenwärmetauscher der Firma „Alfa Laval“ eingesetzt. Die Berechnung wurde mit dem von der Fa. Alfa Laval zur Verfügung gestellten Softwareprogramm (CAS200, 2003) durchgeführt.

### Lösungswärmetauscher (SHX)

Durch den Lösungswärmetauscher kann ein Teil der Wärme der armen Lösung zur Aufheizung der reichen Lösung vor dem Austreiber verwendet werden. Dadurch verringert sich die Wärmemenge, die im Absorber abgeführt und im Generator zugeführt werden muss und die Effizienz des Prozesses kann deutlich gesteigert werden.

Im Gegenzug dazu, kann durch einen Kältemittelwärmetauscher die Kälteleistung erhöht werden, indem das vom Kondensator kommende Kältemittel durch das aus dem Verdampfer strömende Kältemittel unterkühlt wird. Im Vergleich zum Lösungswärmetauscher, trägt ein Kältemittelwärmetauscher aber wesentlich weniger zu einer Erhöhung der Effizienz bei und wurde deshalb bei diesem Teststand nicht berücksichtigt. Für den Lösungswärmetauscher wurde, wie bereits erwähnt, ein marktgängiger Plattenwärmetauscher der Firma „Alfa Laval“ (Typ AlfaNova 14-28H) eingesetzt. Dieser Wärmetauscher besteht aus insgesamt 28 Platten und weist eine Wärmeaustauschfläche von ca. 0,4 m<sup>2</sup> auf. Er wurde senkrecht montiert und wird von der armen Lösung von oben nach unten und von der reichen Lösung von unten nach oben durchflossen. Die reiche Lösung strömt dann vom internen Zwischenwärmetauscher weiter in die Rektifikationskolonne, während die arme Lösung über die Lösungsdrossel in den Absorber gelangt.

### Austreiber (GEN)

Der Austreiber ist senkrecht montiert und wird von unten nach oben von der reichen Lösung durchströmt. Das Heizwasser strömt im Gegenstrom zur reichen Lösung. Dabei verdampft die reiche Lösung teilweise, sodass am oberen Austritt ein Zweiphasengemisch aus Kältemitteldampf und armer Lösung ankommt. Dieses Gemisch strömt dann weiter in den Lösungsbehälter SAC, wo sich ein Spiegel ausbildet und die Trennung der Dampf- und Flüssighase erfolgt. Es ist zu erwähnen, dass die Verbindungsleitung vom Generator zum Lösungsbehälter leicht fallend montiert ist, sodass eine Ansammlung von Flüssigkeit in der Leitung verhindert werden kann. Zusätzlich wurde der sonst üblich verwendete Rohrdurchmesser der Leitungen von 10 mm auf 12 mm wegen des höheren Volumenflusses vergrößert. Für den Teststand wurde ein Plattenwärmetauscher (Typ AlfaNova 14-28H), bestehend aus insgesamt 28 Platten und einer Wärmeaustauschfläche von ca. 0,4 m<sup>2</sup> eingesetzt.

### Kondensator (CON)

Damit das von der Rektifikationskolonne kommende Kältemittel ungehindert in den Kondensator strömen kann, wurde der Kondensator senkrecht an höchster Stelle des Teststandes über der Rektifikationskolonne montiert. Das dampfförmige Kältemittel tritt somit von oben in den Kondensator ein und das Kondensat kann am unteren Ende des Kondensators in den Kältemittelbehälter RAC wegfließen. Im Kältemittelbehälter bildet sich ein Flüssigkeitsspiegel, wodurch sichergestellt wird, dass nur Flüssigkeit in die Drossel eintreten kann. Das Kühlwasser fließt im Wärmetauscher im Gegenstrom zum Kältemittel von unten nach oben.

Für den Kondensator wurde ein Plattenwärmetauscher (Typ AlfaNova 14-20H), bestehend aus insgesamt 20 Platten und einer Wärmeaustauschfläche von ca. 0,3 m<sup>2</sup> eingesetzt.

## Rektifikationskolonne und Dephlegmator (REC/DEP)

Die Rektifikationskolonne hat das Ziel, das vom Austreiber kommende Dampfgemisch von Wasser zu befreien und somit die Ammoniakkonzentration des Kältemittels zu erhöhen. Dazu wird das dampfförmige Kältemittel im Gegenstrom zur vom Dephlegmator kommenden Flüssigphase geführt, wodurch es zu einem aktiven Stoff- und Wärmeaustausch der beiden Phasen kommt. In der Verfahrenstechnik werden Kolonnen in zahlreichen Prozessen erfolgreich eingesetzt. Dabei werden entweder Bodenkolonnen, Füllkörperkolonnen oder Kolonnen mit strukturierten Packungen verwendet (Marr, 1997). Die einfachste und kostengünstigste Bauweise ist jene der Füllkörperkolonnen. Dabei werden in die Kolonne kleine Füllkörper eingebracht, die eine möglichst große Oberfläche für den Wärme- und Stoffaustausch zwischen den beiden Phasen schaffen.

Auch für die realisierte Absorptionswärmepumpe wurde eine Füllkörperkolonne mit einem Durchmesser von  $\varnothing 48,3 \times 2,8$  mm eingesetzt (Abbildung 4-9a). Die Rektifikationskolonne besteht insgesamt aus zwei Packungen, die mit Metall-Raschigringe ( $\varnothing 6,0 \times 0,3$  mm) gefüllt sind. Zum Erzeugen des Rücklaufes wurde im oberen Teil der Kolonne ein Dephlegmator eingebaut, der als Rohrwendel ausgeführt wurde. Oberhalb des Dephlegmators wurde noch ein Tropfenabscheider, bestehend aus einem feinen Metallgitter, installiert um das Mitreißen von Flüssigkeitsteilchen zu verhindern (Abbildung 4-9 b, c).

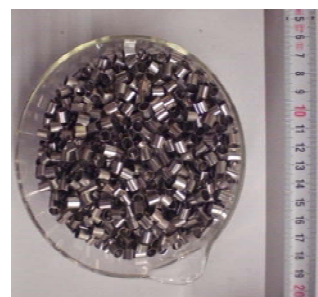
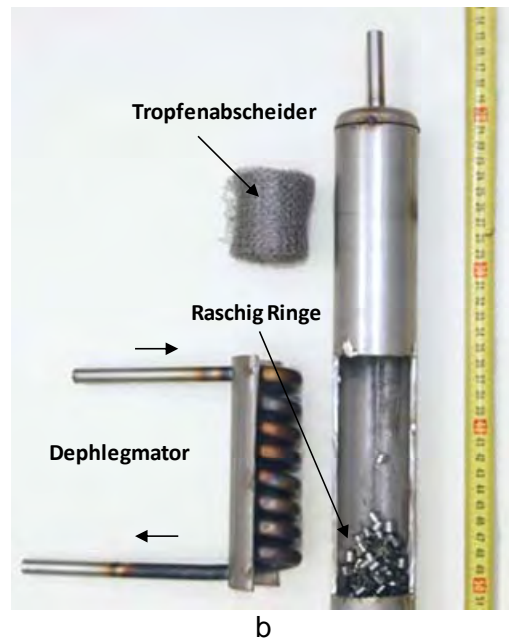
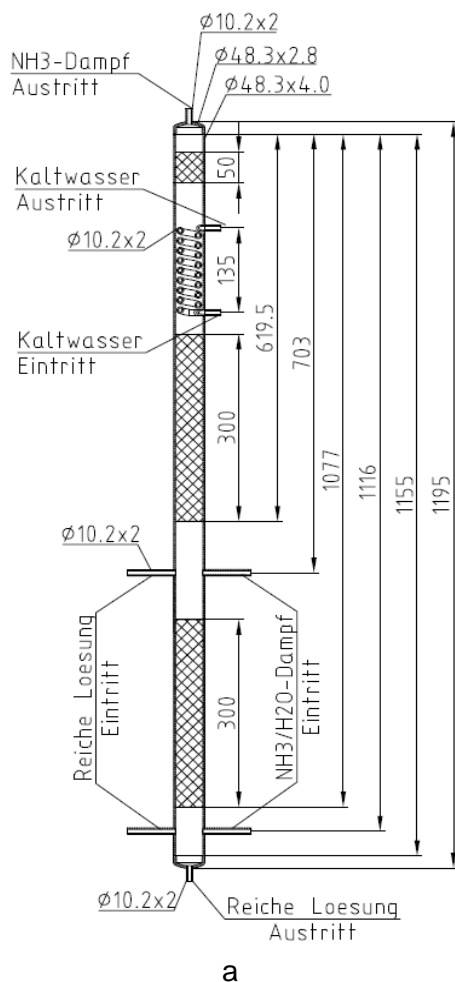


Abbildung 4-9: a) Konstruktionszeichnung Rektifikationskolonne; b) Dephlegmator; c) Raschig-ringe

Es ist zu erwähnen, dass, je nach Bedarf, der funktionelle Aufbau der Rektifikationskolonne durch verschiedene Schaltungsmöglichkeiten mit Hilfe von Kugelhähnen variiert werden kann. In Abbildung 4-10 sind zwei sinnvolle Verschaltungsmöglichkeiten dargestellt.

Betriebs man die Kolonne bei niedrigeren Austreibertemperaturen, so reicht eine Auftriebssäule aus und die Kolonne kann, wie in Abbildung 4-10 links dargestellt, betrieben werden. Das dampfförmige Ammoniak und die reiche Lösung treten dabei in den Zwischenstufenbereich ein.

Im Betrieb bei höheren Austreibertemperaturen kann auch die Abtriebssäule sinnvoll sein, um eine hohe Reinheit des  $\text{NH}_3$ -Dampfes zu erzielen (Abbildung 4-10 rechts). Hierbei gelangt die reiche Lösung, durch die höchste Eintrittshöhe, in den Zwischenstufenbereich, während das dampfförmige Ammoniak unterhalb durch die niedrigste Eintrittshöhe in die Rektifikationskolonne eintritt. In der Abtriebssäule strömen das Kältemittel und die reiche Lösung im Gegenstrom zueinander.

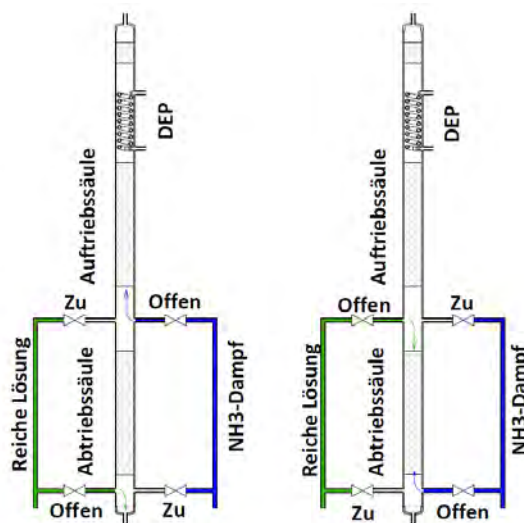


Abbildung 4-10: Verschiedene Schaltungsvarianten der Rektifikationskolonne (Abtriebssäule links: nicht aktiv, rechts: aktiv)

Bei der Auslegung der Rektifikationskolonne sind einerseits Stoff und Wärmetransport als auch die hydraulischen Grenzen der Kolonne (Fluten) zu beachten. Zur Berechnung des Durchmessers wurde das Verfahren nach Billet ausgewählt, das von Moser (2008) für die Auslegung der Rektifikationskolonne einer  $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$  AWP verwendet wurde und gute Übereinstimmungen mit durchgeführten Versuchen erzielt hat. Einen wesentlichen Einfluss auf den Flutpunkt einer Kolonne kann auch der Siebboden, welcher die Füllkörper in der Kolonne trägt, haben, da dort örtlich die größten Strömungsgeschwindigkeiten auftreten können. Darum wurde versucht, den Querschnitt der Kolonne so wenig wie möglich zu versperren. Das Ergebnis ist in Abbildung 4-11 zu sehen.

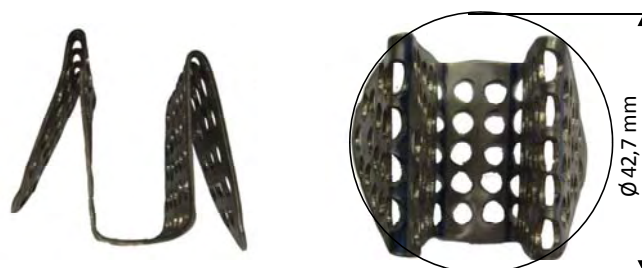


Abbildung 4-11: Siebboden der Rektifikationskolonne

### **Kältemitteldrossel (RTH)**

Die Kältemitteldrossel hat die Aufgabe den Kältemittelmassenstrom entsprechend einer vorgegebenen Temperaturdifferenz zwischen dem Kältemittelaustritt und –eintritt des Verdampfers zu regeln. Dabei kann ein thermostatisches oder elektronisches Regelventil verwendet werden.

Im verwirklichten Teststand wurde ein elektronisch gesteuertes Magnetventil der Fa. Danfoss (Typ AKVA 1) als Kältemitteldrossel eingebaut. Der Massenstrom des Kältemittels über das Magnetventil wird über eine Pulsbreitenmodulation bei einer Periodendauer von 6 Sekunden geregelt. Obwohl es sich hierbei um die kleinste, am Markt verfügbare Drossel handelte, ist sie für die aufgebaute Absorptionswärmepumpe dennoch zu groß. Deshalb regelt das Ventil nur im Bereich 0-30% der maximalen Öffnung.

### **Lösungsmitteldrossel (STH)**

Die Lösungsmitteldrossel befindet sich zwischen Lösungsmittelwärmetauscher und Absorber. Für den Teststand wurde ein manuell verstellbares Nadelventil der Fa. Swagelok (Typ SS-1RS6MM) eingesetzt und dient zur Regelung der Lösungsmassenströme. Dadurch kann unter anderem die Leistung der Lösungsmittelpumpe und somit der Absorptionswärmepumpe eingestellt werden.

### **Kältemittel-, Lösungsmittelbehälter (RAC/SAC)**

Damit die Absorptionswärmepumpe bei verschiedenen Betriebspunkten und Lösungskonzentrationen ordnungsgemäß arbeiten kann, wurden für die Anlage zwei Sammelbehälter vorgesehen. Der Lösungsmittelsammelbehälter befindet sich zwischen Lösungsmittelwärmetauscher (SHX), Austreiber und Rektifikationskolonne und nimmt die nicht im Prozess benötigte Lösungsmittelmenge auf. Der Kältemittelsammelbehälter ist nach dem Kondensator eingebaut und puffert genau soviel Kältemittel, dass sich die Konzentration der reichen Lösung entsprechend der vorherrschenden Kühlwassertemperatur im Absorber einstellt. Die Position der einzelnen Komponenten ist in Abbildung 4-5 ersichtlich. Die Behälter wurden mit einem Fassungsvermögen von je 1,5 Liter ausgelegt und gebaut. Die Festigkeitsberechnungen wurden an Hand der AD-Merkblätter (1997) durchgeführt. Zusätzlich wurde jeder Sammler noch mit einer Tauchhülse zur Aufnahme eines PT100-Temperaturfühlers ausgerüstet.

### **Infrastruktur – Externe Kreisläufe**

Um die Absorptionswärmepumpe betreiben zu können, werden Wärmequellen/senken auf verschiedenen Temperaturniveaus benötigt. Dabei können die einzelnen Temperaturniveaus je nach Bedarf variiert werden.

Als Niedertemperaturwärmequelle für den Verdampfer dient eine „mobile“ Wärmequelle. Durch Elektroheizstäbe wird eine Flüssigkeit („Glysantin-Wasser Gemisch“) erwärmt und mittels Umwälzpumpe durch den Verdampfer der Absorptionswärmepumpe gefördert. „Glysantin“ ist eine bei Verbrennungsmotoren oft verwendete Kühlflüssigkeit, die aus Ethylenglykol und Wasser besteht. Je nach dem Verdünnungsgrad mit Wasser ist das Mittel bis unter  $-40^{\circ}\text{C}$  frostsicher.

Als Wärmesenke für die Absorptionswärmepumpe wird die Rückkühlanlage der TU Graz verwendet. Das Kühlwasser fließt dabei zuerst durch den Absorber, weiter in den Kondensator und schließlich in den Dephlegmator. Mittels Strangreguliertventilen wird der nötige Durchfluss eingestellt.

Als Hochtemperaturwärmequelle fungiert ein am Teststand installierter Heizwasserkreis. Der Heizkreis besteht im Wesentlichen aus einem Elektroheizstab, einer Kreiselpumpe, einem Strangreguliertventil und einem Ausdehnungsgefäß. Der Heizkreis ist mit entsalztem Wasser

gefüllt und soll eine Leistung von bis zu 3000 W bei einem Temperaturniveau von bis zu 160°C an den Austreiber übertragen. Um bei diesen Temperaturen das Verdampfen des Wassers zu verhindern, wurde der Druck im Heizwasserkreis auf bis zu 11 bar gehoben.

### Aufbau des Prototyps

Der Aufbau der Absorptionswärmepumpe ist in Abbildung 4-14 dargestellt. Die Komponenten der Versuchsanlage wurden so angeordnet, dass sie gut zugänglich sind. Dadurch ergibt sich für den Teststand ein relativ großes Bauvolumen. Die Komponenten Rektifikationskolonne, Austreiber und Lösungsmittelbehälter wurden so angeordnet, dass die von der Rektifikationskolonne kommende reiche Lösung durch den Niveauunterschied über den Austreiber in den Lösungsmittelbehälter fließen kann. Der Kältemittelbehälter wurde direkt unterhalb des Kondensators angeordnet, sodass das Kondensat ungehindert in den Sammler gelangen kann. Die Komponenten Absorber und Verdampfer wurden so montiert, dass das vom Verdampfer austretende Kältemittel in den Absorber fließen kann. Dadurch kann sich das im Kältemittel befindliche Wasser nicht im Verdampfer akkumulieren, sondern strömt in flüssiger Form in den Absorber zurück.

### 4.3.3 Messtechnik

Für die Erfassung der einzelnen Prozesstemperaturen und Drücke wurden zahlreiche Druck- und Temperatursensoren an der Absorptionswärmepumpe installiert. Zur Messung der externen Volumen- bzw. Massenströme kommen MID- und Coriolis-Massenstrom-Messgeräte zum Einsatz. Der Kältemittelmassenstrom wird ebenfalls über ein Coriolis-Massenstrom-Messgerät gemessen, während zur Bestimmung des Volumenstromes der armen Lösung eine Differenzdruckmessung zur Anwendung kommt. Der Volumenstrom der reichen Lösung wird über die Drehzahl der Lösungsmittelpumpe ermittelt. Für die Messdatenerfassung, wie auch für die Regelung des Prozesses wird ein, auf LabVIEW basierendes, Programm verwendet (vgl. Abbildung 4-12).

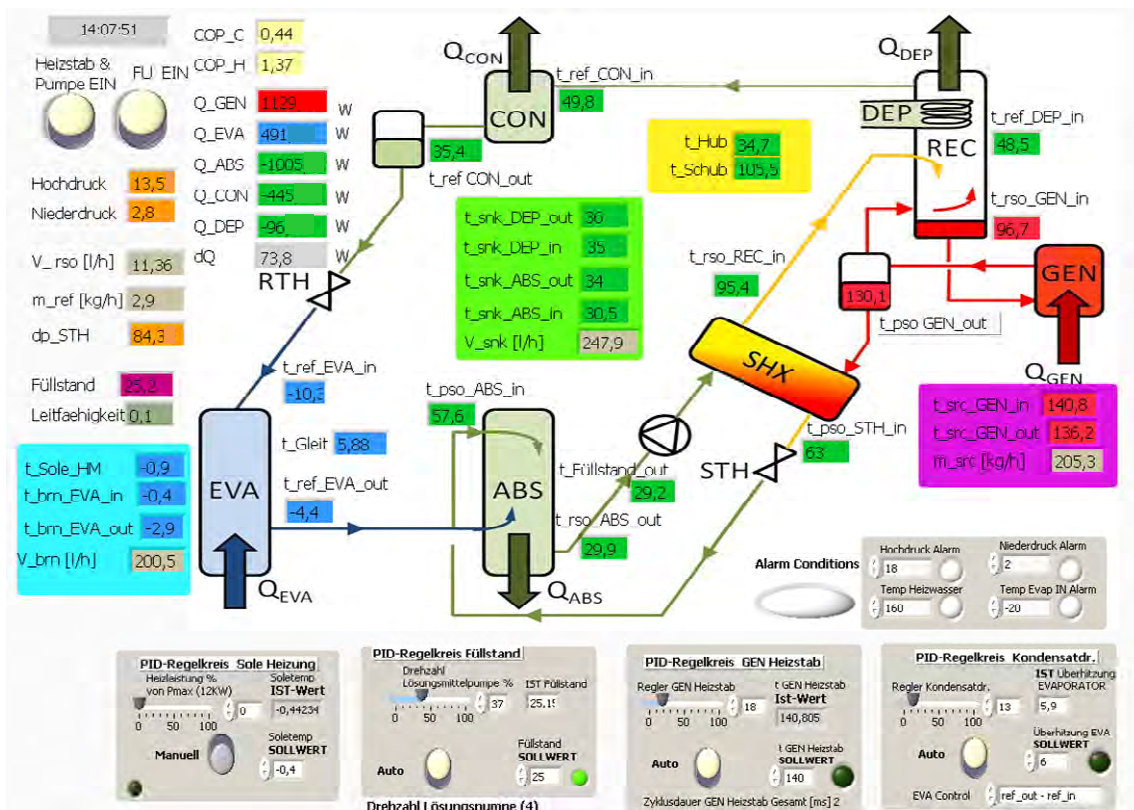


Abbildung 4-12: Fließschema des Prüfstandes im Softwareprogramm „LabView“



#### 4.3.4 Messung der NaOH Konzentration im Dreistoffgemisch

Wie bereits erwähnt, kommt es durch Beimischung von NaOH zu  $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$  zu einer Verringerung der Löslichkeit von Ammoniak in wässriger Lösung. Zur experimentellen Untersuchung des Einflusses von NaOH auf den AWP-Prozess und zur thermodynamischen Nachrechnung ist die messtechnische Bestimmung der NaOH-Konzentration im Absorber und Generator wünschenswert.

In Rahmen des Projektes „InnovAP“ wurden prinzipiell zwei mögliche Verfahren zur Bestimmung der NaOH Konzentration im Dreistoffgemisch identifiziert:

1. Messung des pH-Wertes
2. Messung der elektrischen Leitfähigkeit

Da kein geeignetes pH-Meter am Markt gefunden wurde, wurde versucht die NaOH-Konzentration einer  $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}/\text{NaOH}$  Lösung mittels Leitfähigkeitsmessung zu bestimmen. Erste Untersuchungen haben ergeben, dass die Leitfähigkeit des  $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}/\text{NaOH}$ -Gemisches stark von der NaOH-Konzentration, aber auch vom  $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ -Verhältnis, abhängt. Es ist daher nicht möglich, die NaOH Konzentration direkt über die Leitfähigkeit und die Temperatur zu bestimmen. Aus Zeit- und Ressourcengründen musste im Projekt „InnovAP“ auf weiterführende Untersuchungen verzichtet werden. Eine detaillierte Beschreibung der in Rahmen des Projektes durchgeführten Untersuchungen und Ergebnisse ist im Anhang 7.3 und bei Kalkgruber (2009) enthalten.

#### 4.3.5 Regelung der Prozessgrößen

Wie schon erwähnt, können Absorptionswärmepumpen auch zur Gebäudebeheizung eingesetzt werden. Dazu müssen jedoch einige Kriterien erfüllt werden: Neben einer Anpassung an das Temperaturniveau der Außenluft bzw. einer anderen Umgebungswärmequelle, müssen sie sich auch auf geforderte Vor- und Rücklauftemperaturen des Heizungssystems einstellen können. Aufgabe der Regelung ist es nun, abhängig von den vorgegebenen Temperaturniveaus, die geforderte Leistung, bei möglichst effizientem Betrieb der Anlage, bereitzustellen.

Durch die vorgegebenen externen Temperaturniveaus von Kalt- und Kühlwasser sind sowohl Nieder- und Hochdruck, als auch die  $\text{NH}_3$ -Konzentration der reichen Lösungen vorgegeben. Erhöht sich die Kühlwassertemperatur im Absorber, so kann weniger Ammoniak in der reichen Lösung absorbiert werden, und ein Teil des Kältemittels wird im Kältemittelbehälter zurückgehalten. Sinkt die Kühlwassertemperatur, kann mehr Ammoniak in der reichen Lösung gelöst werden und der Niveaupegel im Kältemittelbehälter sinkt. Dadurch passen sich die Lösungskonzentrationen an die vorherrschenden Temperaturniveaus automatisch an. Bei gegebener Ammoniakkonzentration der reichen Lösung sind grundsätzlich noch folgende Prozessgrößen zu regeln:

- Ammoniakkonzentration der armen Lösung;
- Ammoniakkonzentration des Kältemittels;
- Massenstrom des Kältemittels;
- Massenstrom der armen Lösung;
- Massenstrom der reichen Lösung.

Aus der Massen- und Ammoniakmassenbilanz des Austreibers bzw. des Absorbers ist ersichtlich, dass sowohl bei den Massenströmen, als auch bei den Konzentrationen jeweils nur zwei Größen frei gewählt werden können. Bei gegebenen Massenströmen des Kältemittels ( $m_{\text{REF}}$ ) und der armen Lösung ( $m_{\text{PSO}}$ ) ergibt sich bei stationärem Betrieb der Massenstrom der reichen Lösung ( $m_{\text{RSO}}$ ) aus Gl. 4-2. Aus den Massenströmen und zwei Konzentrationen wie z.B.  $\xi_{\text{RSO}}$  und  $\xi_{\text{PSO}}$  ergibt sich die dritte Konzentration  $\xi_{\text{REF}}$  aus Gl. 4-3.

$$\dot{m}_{RSO} = \dot{m}_{PSO} + \dot{m}_{REF} \quad \text{Gl. 4-2}$$

$$\dot{m}_{RSO} \cdot \zeta_{RSO} = \dot{m}_{PSO} \cdot \zeta_{PSO} + \dot{m}_{REF} \cdot \zeta_{REF} \quad \text{Gl. 4-3}$$

Die Regelung der einzelnen Größen wird an Hand Abbildung 4-13 erklärt.

### Regelung der Konzentration der armen Lösung

Die Konzentration der armen Lösung (Vgl. Punkt 3 in Abbildung 4-13) hängt vom Temperatur- und Druckniveau am Austritt aus dem Austreiber ab. Da der Hochdruck durch die Kondensationstemperatur des Kältemittels vorgegeben ist (5), stellt sich die Konzentration der armen Lösung entsprechend der Austreiber-Austrittstemperatur ein (3), die wiederum durch die Heizwassertemperatur geregelt werden kann. Beim im Rahmen von „InnovAP“ aufgebauten Versuchsstand wurde je nach Temperatur anhand des Kühl- und Kaltwassers die Heizwasser-Temperatur manuell gewählt.

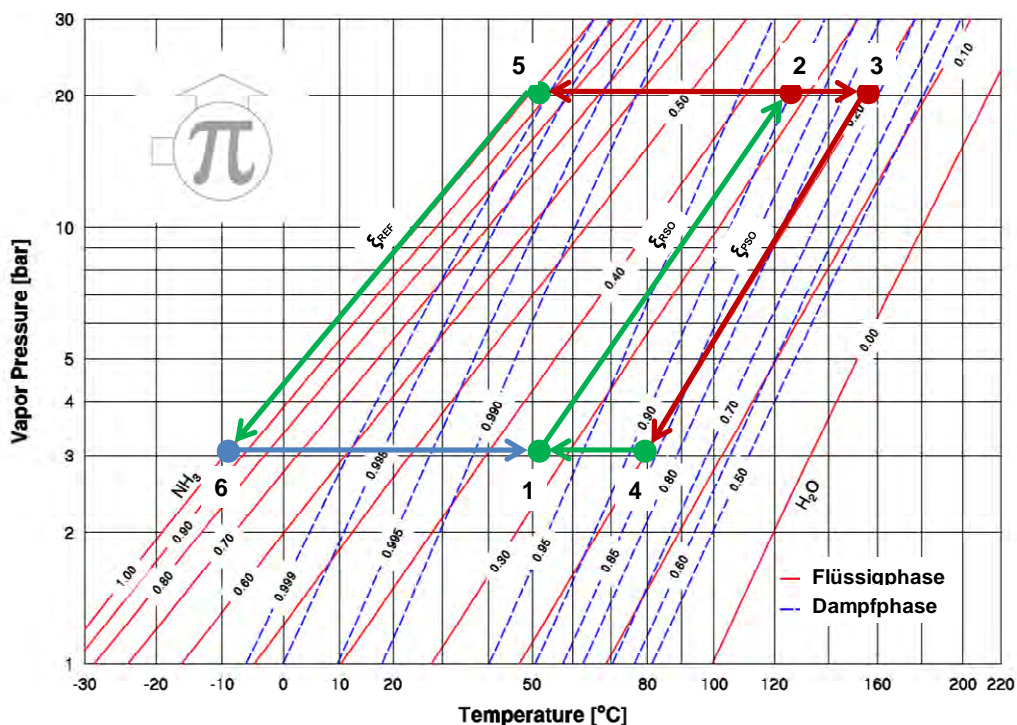


Abbildung 4-13: Darstellung eines einstufigen AWP-Prozesses im log p vs. 1/T Diagramm  
(Diagrammquelle: <http://mrc-eng.com/aquaammonia.htm>, 14.12.09. 12:40)

### Regelung der Konzentration des Kältemittels

Die Ammoniakkonzentration des Kältemittels (Vgl. Punkt 5 in Abbildung 4-13) hängt in erster Linie von der Kombination der Austreibertemperatur und der im Dephlegmator entzogenen Wärmeleistung ab. Im vorliegenden Konzept wird der Dephlegmator nicht aktiv geregelt. Die Ammoniakkonzentration des Kältemittels stellt sich hauptsächlich durch die vorherrschende Austreibertemperatur ein.

Bei dem realisierten Teststand kann durch eine schaltbare Rektifikationskolonne die Ammoniakkonzentration noch zusätzlich beeinflusst werden. Je nach vorhandener Heizwassertemperatur und benötigter Reinheit des Kältemittels kann durch verschiedene Schaltungsvarianten die Anzahl der, vom ausgetriebenen Dampf, durchströmten Packungen variiert werden.

## **Regelung des Kältemittelmassenstroms**

Die Regelung des Kältemittelmassenstromes erfolgt über die Kältemitteldrossel. Als Sollwert wird eine Temperaturdifferenz zwischen Kältemittelaustritt und -eintritt im Verdampfer vorgegeben. Übersteigt die gemessene Temperaturdifferenz den Sollwert, öffnet die Kältemitteldrossel etwas länger und mehr Kältemittel strömt in den Verdampfer. Dadurch wird das Kältemittel weniger überhitzt und die Ist-Temperaturdifferenz sinkt. Umgekehrt schließt die Kältemitteldrossel, sobald der Temperaturunterschied den Sollwert unterschreitet, wodurch die Ist-Temperaturdifferenz wieder steigt.

Je nach Ammoniakkonzentration des Kältemittels tritt bei der Verdampfung ein größerer oder kleinerer Temperaturgleit auf. Wird nun auf eine zu kleine Temperaturdifferenz geregelt, tritt eine größere Menge von flüssigem Kältemittel aus dem Verdampfer aus. Dadurch sinkt die Effizienz der Anlage. Wird auf eine zu große Temperaturdifferenz geregelt, so sinken die Eintrittstemperatur in den Verdampfer und das Niederdruckniveau, was sich ebenfalls negativ auf die Effizienz der Anlage auswirkt. Es gibt also je nach Ammoniakkonzentration im Kältemittel eine für die Effizienz der Anlage optimale Temperaturdifferenz zw. Verdampfereintritt- und Verdampferaustritt.

## **Regelung des Lösungsmittelmassenstroms**

Im Lösungsmittelkreis kann, wie bereits erwähnt, der Massenstrom der armen Lösung über eine manuell verstellbare Drossel (STH) eingestellt werden. Dadurch kann indirekt auch die Leistung der Absorptionswärmepumpe geregelt werden. Bei Regelung des Lösungsmittel- und Kältemittelmassenstromes ergibt sich laut Gl. 4-2 der Massenstrom der reichen Lösung im stationären Zustand automatisch. Zur Aufrechterhaltung des stationären Zustandes wird die Lösungsmittelpumpe über einen Frequenzumformer drehzahl geregelt. Als Regelgröße dient ein Flüssigkeitspegel in einem Füllstandbehälter, der zwischen Absorber und Lösungsmittelpumpe angeordnet ist. Der Sollwert wird von außen vorgegeben und kann z.B. ein Füllstandpegel von 50% sein. Die Lösungsmittelpumpe pumpt nun jene vom Absorber kommende reiche Lösung weg, um den Pegel konstant zu halten. Öffnet man nun die manuell verstellbare Drossel (STH), so fließt mehr arme Lösung in den Absorber und weiter in den Füllstandbehälter. Der Pegel steigt und die Lösungsmittelpumpe erhöht die Drehzahl, um wieder auf den vorgegebenen Sollwert zu kommen. Dadurch steigt auch die Leistung der Absorptionswärmepumpe. Umgekehrt sinkt die Drehzahl bei zu niedrigem Füllstand.

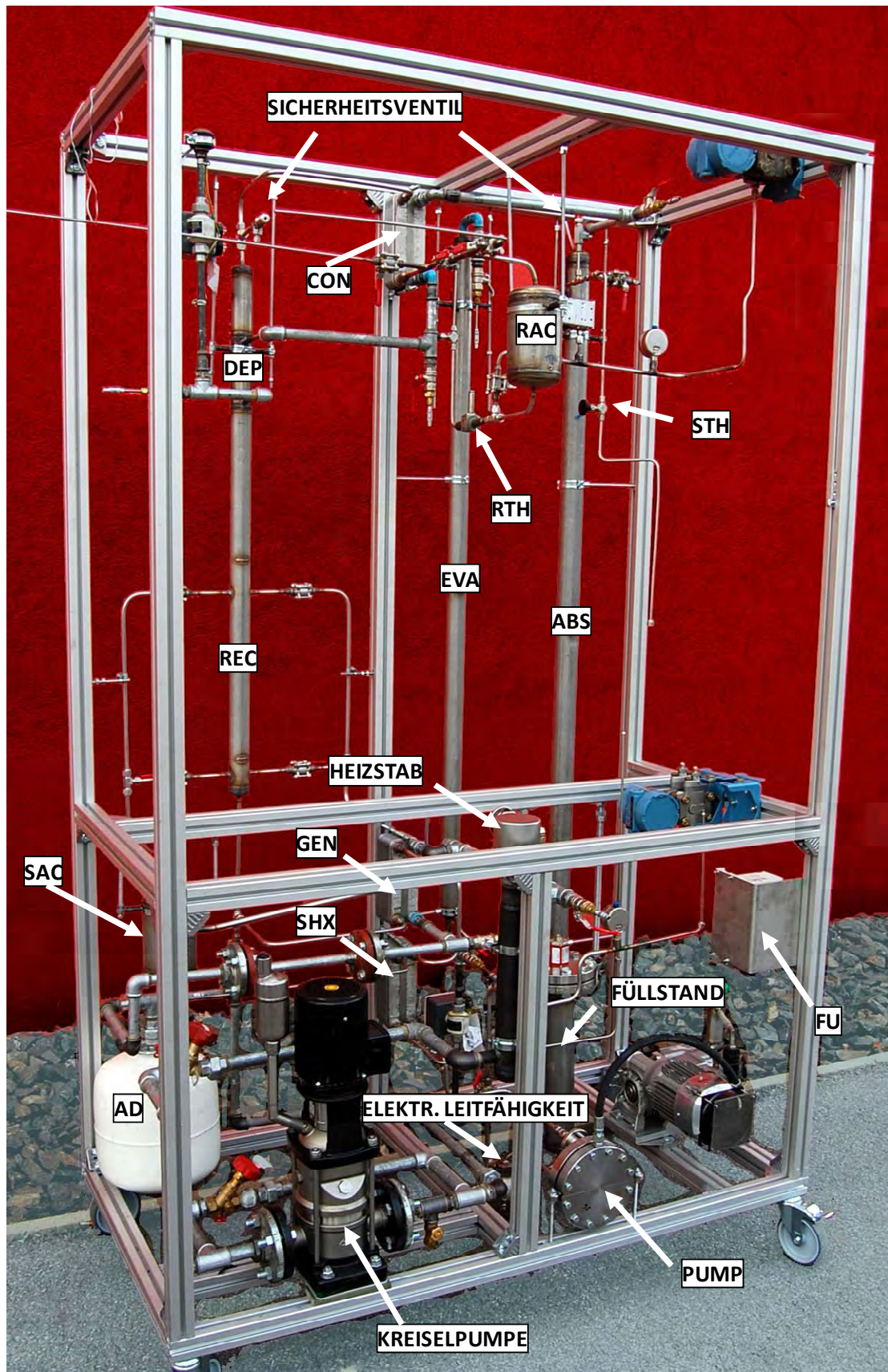


Abbildung 4-14: Aufgebauter Prüfstand zur Untersuchung des Einflusses von NaOH auf  $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$  AWP-Prozess

## 4.4 AWP-Versuchsergebnisse mit und ohne Zusätze

In diesem Kapitel werden die experimentellen Untersuchungen des Einflusses von NaOH auf einen AWP-Prozess beschrieben und anhand thermodynamischer Rechnungen in ASPEN Plus ausgewertet. Die Versuche wurden im Betrieb ohne Zusätze und mit Massenkonzentrationen von NaOH von 5 und 10% (bezogen auf Gesamtfüllmenge) durchgeführt. Der Schwerpunkt wird dabei auf die Rektifikations- und Absorptionsvorgänge sowie auf die Effizienz des Prozesses gelegt.

### 4.4.1 Simulationsmodell zur Auswertung der Messergebnisse

Für die Auswertung der Messergebnisse in ASPEN Plus wurden zwei thermodynamische Modelle verwendet:

1. Theoretisches Modell
2. Auswertungsmodell

Das theoretische Modell wird zur Berechnung der theoretisch erreichbaren COPs einer  $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$  AWP bei bestimmten Randbedingungen verwendet und wurde in Kapitel 3.4 beschrieben. Im Modell wurden keine Wärme- und Druckverluste, keine Unterkühlung der reichen Lösung im Absorber, keine Tropfen im ausgetriebenen Kältemitteldampf und eine Reinheit des Kältemitteldampfes von 99,9% angenommen. Das Modell wurde verwendet, um die Leistungszahl des Prüfstandes mit theoretisch erreichbaren Werten zu vergleichen.

Das Auswertungsmodell wurde zur Nachrechnung und Auswertung der Messergebnisse entwickelt, um den Einfluss von Natronlauge auf einzelne Komponenten auswerten zu können. Das Fließschema des Prüfstandes in ASPEN Plus ist in Abbildung 4-15 dargestellt. Im Vergleich zum theoretischen Modell wurden das Fließbild für die Komponenten Absorber und Austreiber geändert.

Die Funktion des Absorbers wird durch die drei Komponenten ABS, ABS-MIX und ABS-2 übernommen. ABS besteht aus dem ASPEN-Modell „RadFrac“ und wird als Bodenkolonne mit 5 theoretischen Stufen spezifiziert. Die Absorptionswärme wird dabei gleichmäßig von jeder Stufe abgeführt. Am unteren Austritt der Kolonne wird die flüssige reiche Lösung im Sättigungszustand abgezogen. Am Kopf der Kolonne wird ein vernachlässigbar kleiner Massenstrom des Kopfproduktes entnommen und in der Komponente ABS-MIX mit dem Sumpfprodukt (reiche Lösung) gemischt. Dies ist simulationstechnisch notwendig, da im ASPEN-Modell „RadFrac“ zwingend ein Kopfprodukt vorgegeben werden muss. Die Unterkühlung der reichen Lösung erfolgt im Wärmetauscher ABS-2 (ASPEN-Modell „Heater“). Der Vorteil dieser Berechnung im Vergleich zum theoretischen Modell ist, dass der Temperaturverlauf im Absorber und somit der U-Wert des Wärmetauschers und die Unterkühlung der reichen Lösung berechnet werden können.

Die Funktion des Austreibers, der Rektifikationskolonne und des Dephlegmators wird durch das ASPEN-Modell „RadFrac“ mit 4 theoretischen Stufen berechnet. Die reiche Lösung wird dabei am dritten Boden zugegeben. Im Unterschied zum theoretischen Modell wird im Modell GEN-MIX dem dampfförmigen Kopfprodukt ein Teil des Rücklaufes zugemischt. Dadurch weist das Kältemittel am Eintritt in den Kondensator eine Dampffzahl von 95% auf. Durch diese Maßnahme konnte eine wesentlich bessere Übereinstimmung der gemessenen Temperaturen zu den simulierten festgestellt werden. Es wird demnach angenommen, dass am Dephlegmator-Austritt mit dem Kältemittel 5% Flüssigkeitstropfen mitgerissen werden.

Weiters wurden folgende Annahmen gemacht:

- Keine Druck-/Wärmeverluste im Prozess;
- Die Austreiber-/ und Kondensatorleistungen wurden gleich den gemessenen Werten angenommen;

- Im Verdampfer wird der gemessene Temperaturunterschied zwischen Ein-/ und Austritt vorgegeben;
- Im Lösungsmittelwärmetauscher wird die gemessene Temperaturdifferenz zwischen reicher Lösung Ein-/ und Austritt vorgegeben;
- Gesättigter flüssiger Siedezustand des Kältemittels am Austritt aus dem Kondensator;
- Gesättigter flüssiger Siedezustand der armen Lösung am Austritt aus dem Austreiber;
- Die NaOH-Massenkonzentration der reichen Lösung wurde gleich der NaOH-Konzentration der Füllmenge angenommen.

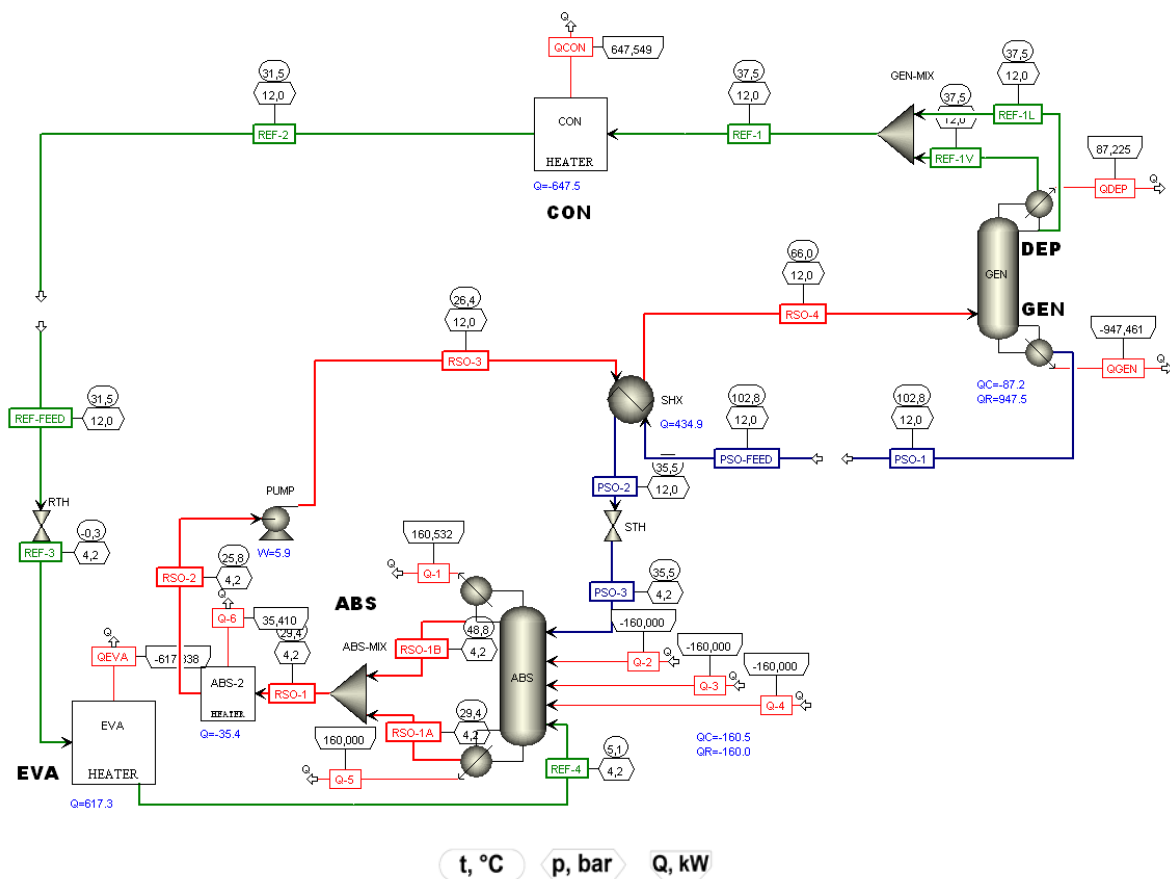


Abbildung 4-15: ASPEN-Schema des Prüfstandes

#### 4.4.2 Betrieb des AWP-Prüfstandes mit dem Gemisch $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ ohne Zusätze

Das Ziel der Messungen mit dem Gemisch  $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$  war es die Effizienz des Prüfstandes mit den Rechnungen in ASPEN Plus zu vergleichen und Referenzmesswerte für den Vergleich mit dem Gemisch  $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}/\text{NaOH}$  zu erhalten.

Abbildung 4-16 zeigt den Vergleich der gemessenen Wärmeverhältnisse mit dem  $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$  Gemisch im Kühlbetrieb (voll ausgezogene Linien), mit den Werten, die mithilfe des theoretischen Modells berechnet wurden (punktirierte Linien) und den mit dem Auswertungsmodell berechneten Wärmeverhältnisse (strich-punktirierte Linien). Die Wärmeverhältnisse wurden nach Gl.1-4 ohne Berücksichtigung der elektrischen Leistung der Lösungsmittelpumpe berechnet.

Die Messungen wurden bei Kühlwasser-/Kaltwasser-Eintrittstemperaturen ( $t_{\text{SNK\_ABS\_IN}}/t_{\text{BRN\_EVA\_IN}}$ ) von 25/10°C und 35/5°C und bei Austreiberleistungen zw. 930-1130 W

durchgeführt. Die Messunsicherheiten bezüglich des  $COP_C$  wurden zu  $\pm 3-5\%$  des Messergebnisses berechnet. Sie sind als schwarze Balken im Diagramm eingetragen.

Der Unterschied zwischen den gemessenen und mithilfe des Auswertungsmodelles berechneten Wärmeverhältnissen ist primär auf die Wärmeverluste zurückzuführen. Diese liegen im Bereich zwischen 100-220 W, was 9-20 % der Austreiberleistung beträgt.

Die COP-Werte des theoretischen Modells sind noch mal deutlich höher als die mit dem Auswertungsmodell berechneten Werte, wobei in beiden Modellen die Wärmeverluste nicht berücksichtigt wurden. Der Grund dafür liegt laut Simulationsrechnungen hauptsächlich in der Unterkühlung der reichen Lösung am Austritt aus dem Absorber, welche für die Messungen mit  $NH_3/H_2O$  zw. 3 und 9 K berechnet wurde.

Die Annahme im Auswertungsmodell, dass am Austritt aus dem Dephlegmator Tropfen mitgerissen werden und dadurch auch die  $NH_3$ -Konzentration des Kältemittels etwas sinkt, hat auf die berechneten COP-Werte nur einen sehr geringen Einfluss.

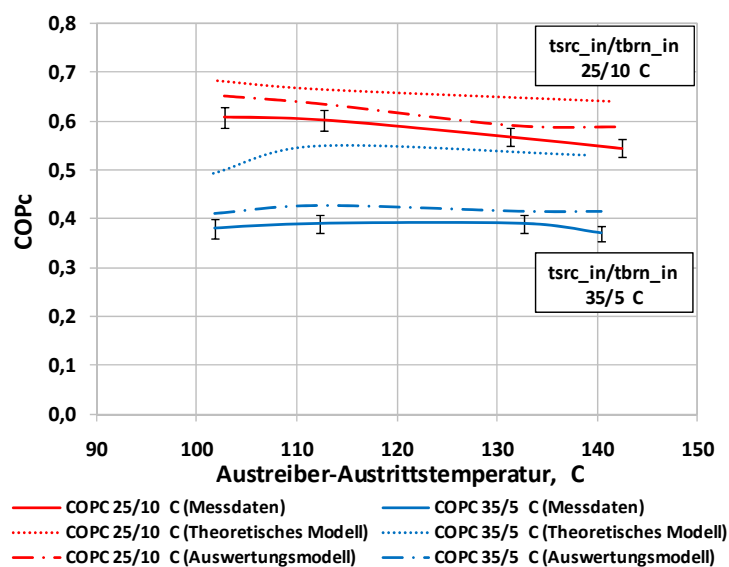


Abbildung 4-16: Vergleich der gemessenen  $COP_C$  im Betrieb mit dem Gemisch  $NH_3/H_2O$  mit den in ASPEN Plus berechneten Werten

#### 4.4.3 Betrieb des AWP-Prüfstandes mit dem Gemisch $NH_3/H_2O$ und NaOH

Nach dem Betrieb des Prüfstandes mit dem  $NH_3/H_2O$  Gemisch wurden die Versuche mit NaOH-Massenkonzentrationen von ca. 5 und ca. 10%, bezogen auf die gesamte Füllmenge (salzfreie Basis vgl. Gl. 3-3), durchgeführt. Da es nicht möglich war, während der Messungen die genaue NaOH-Massenkonzentration der reichen Lösung zu bestimmen, wurde für die weiteren Simulations-Rechnungen angenommen, dass diese gleich der NaOH-Massenkonzentration der gesamten Füllmenge ist.

Versuche mit 5% NaOH. Die Versuche mit einer NaOH-Massenkonzentration von 5% wurden bei gleichen Kühlwasser-/Kaltwasser-Eintrittstemperaturen wie im Betrieb ohne Zusätze durchgeführt ( $t_{SNK\_ABS\_IN}/t_{BRN\_EVA\_IN} = 25/10^\circ C$  und  $35/5^\circ C$ ) und die Austreiberleistungen betragen dabei zw. 910 und 1090 W.

Abbildung 4-17 zeigt für die beiden Stoffgemische  $NH_3/H_2O$  und  $NH_3/H_2O/NaOH$  einen Vergleich der gemessenen Leistungszahlen. Die voll ausgezogenen Linien stellen die Messdaten für den Betrieb ohne NaOH dar und die Strichlinien verdeutlichen die Messdaten für den Betrieb mit 5% NaOH. Wie aus dem Bild hervorgeht, wurde die anhand der

Simulationsrechnungen vorhergesagte Effizienz-Steigerung (vgl. Kapitel 3.4) durch die Beimischung von NaOH nicht beobachtet. Dabei ist zu beachten, dass die vorhergesagten COP-Steigerungen von 3-6% die gleiche Größenordnung wie die auftretenden Messunsicherheiten haben. Der Einfluss von NaOH auf den Absorptions- und Rektifikationsvorgang wird detailliert im Kapitel 4.4.4 analysiert.

Für endgültige Aussage über die Auswirkungen von NaOH auf die Effizienz sind noch weitere experimentelle Untersuchungen, insbesondere bei niedrigen Austreibertemperaturen notwendig.

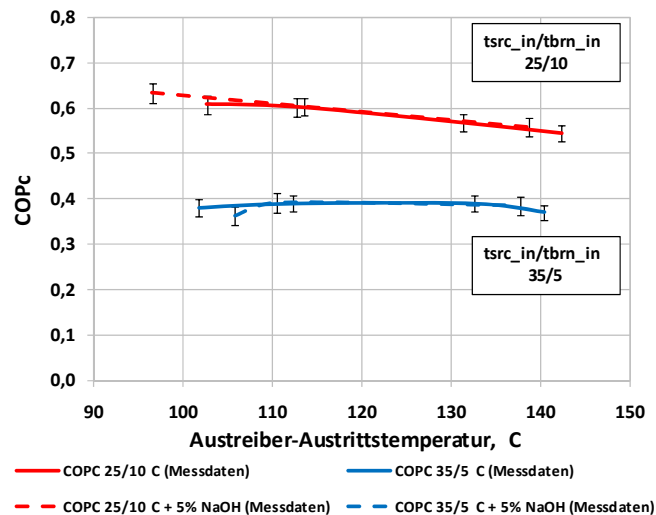


Abbildung 4-17: Vergleich der gemessenen  $COP_C$  im Betrieb mit dem Gemisch  $NH_3/H_2O$  ohne NaOH und mit einer NaOH-Massenkonzentration von 5%

Versuche mit 10% NaOH. Die Versuche mit einer NaOH-Massenkonzentration von 10% sind daran gescheitert, dass im Verdampfer Kristalle entstanden sind, die die Verbindungsleitung zw. Verdampfer und Absorber blockiert haben. Kurz nach dem Füllen des Prüfstandes konnten die ersten NaOH-Kristalle im unteren Schauglas des Verdampfers beobachtet werden (vgl. Abbildung 4-18). Anscheinend gelangt dabei das NaOH sowohl im Betrieb durch Flüssigkeitstropfen aus der Rektifikationskolonne wie auch während des Stillstandes aus dem Absorber in den Verdampfer und kristallisiert dort.

Detaillierte Untersuchungen dieses Phänomens konnten aus Zeit und Ressourcengründen bisher noch nicht durchgeführt werden. Die Fragen ob diese Kristallisation durch bauliche Maßnahmen verhindert werden kann und warum diese mit 5% NaOH nicht beobachtet wurde müssen noch geklärt werden.



Abbildung 4-18: Schauglas im unteren Teil des Verdampfers: links – normaler Betrieb; rechts – Entstehung der NaOH-Kristalle



#### 4.4.4 Auswertung der Messergebnisse in ASPEN Plus

Zur Auswertung der Messergebnisse wurde das Auswertungsmodell (siehe Kapitel 4.4.1) verwendet. Das Hauptziel war es den Einfluss von NaOH auf den Absorptions- und Austreibungsprozess einer  $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$  AWP zu analysieren.

Güte des Simulationsmodells. Um das Simulationsmodell zu überprüfen, wurden die rechnerischen und experimentellen Leistungen einzelner Komponenten miteinander verglichen (vgl. Abbildung 4-19). Allgemein kann gesagt werden, dass die Abweichungen zwischen den berechneten Werten und den Messwerten relativ groß sind. Der Hauptgrund dafür dürfte in den Wärmeverlusten des Prüfstandes liegen, die zw. 9 und 20% der Austreiberleistung betragen.

Abbildung 4-19 a zeigt einen Vergleich der gemessenen und berechneten Verdampferleistungen. Wie man sieht, beträgt die Abweichung zw. Rechnung und Messung 2-17%. Da alle berechneten Leistungen größer als die gemessenen Werte sind, sind diese Abweichungen wahrscheinlich auf Wärmeeinträge zurückzuführen. In gleicher Weise kann man aufgrund der Wärmeverluste erklären, dass die Unterschiede zwischen den berechneten und gemessenen Leistungen für den Absorber positiv sind (Abbildung 4-19 b).

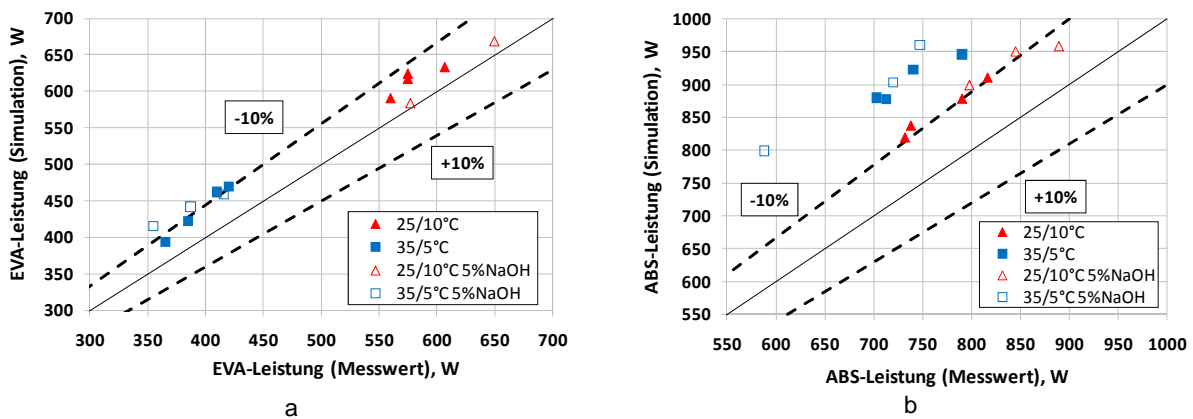


Abbildung 4-19: Vergleich der berechneten und über Kaltwasser- bzw. Kühlwasser-Kreis gemessenen Leistungen: a – Verdampferleistung; b – Absorberleistung

Abbildung 4-20 zeigt die Abweichungen zwischen den Leistungen des Lösungsmittelwärmetauschers, die durch die Seite der armen und der reichen Lösung berechnet wurden. Diese liegen meist im Bereich zwischen +3% und -15% was wahrscheinlich auf Unsicherheiten bei der Temperaturmessung zurückzuführen ist, weil die Temperaturfühler für die reiche Lösung Eintritt und arme Lösung Austritt aus dem SHX relativ weit entfernt vom Wärmetauscher installiert wurden.

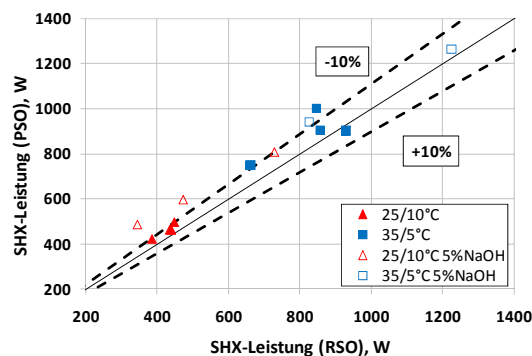


Abbildung 4-20: Vergleich der Leistungen der reichen und armen Lösung im Lösungsmittelwärmetauscher

Anmerkung: Auch die Abweichungen zw. gemessener und berechneter Dephlegmatorleistung sind relativ groß, was wohl ebenfalls auf Wärmeverluste zurückzuführen ist, die aufgrund des hohen Temperaturniveaus und der sehr geringen Komponentenleistungen hoch ausfallen.

Auch wenn aufgrund der Wärmeverluste das Auswertungsmodell bezüglich der Komponentenleistungen gewisse Unsicherheiten beinhalten, lässt der Vergleich der Betriebspunkte mit und ohne NaOH untereinander einige interessante Schlüsse über das veränderte Komponentenverhalten zu.

### Einfluss von NaOH auf den Absorptionsvorgang:

Um den Einfluss von NaOH auf die Absorption von Ammoniak im Absorber beurteilen zu können, wurde der Absorber-Wirkungsgrad und der U-Wert des Absorbers analysiert.

Der Absorptionsvorgang beinhaltet stets einen kombinierten Stoff- und Wärmeaustausch. Wie aus der einschlägigen Literatur bekannt (Niebergall, 1981), erfolgt die ideale Absorption beim Sättigungsdruck der reichen Lösung. Dabei wird eine unendlich große Absorptions- und Wärmeaustauschfläche zwischen dem Kältemittelgas und der absorbierenden Lösung angenommen. In der Realität sind diese Flächen begrenzt und für den Stofftransport wird eine treibende Kraft notwendig (Druck- oder Konzentrationsgefälle). Dies führt dazu, dass die Absorption des Kältemitteldampfes bei einem niedrigeren Druck ( $p_L - \Delta p$ ), als es der Sättigung entspricht ( $p_L$ ), erfolgt (vgl. Abbildung 4-21). Da die Temperatur der reichen Lösung durch die Kühlwassertemperatur und der Niederdruck durch die Kaltwassertemperatur vorgegeben werden, reichert sich die  $NH_3/H_2O$  Lösung nur auf eine niedrigere  $NH_3$ -Konzentration ( $\xi_{RSO}$ ) an.

In der Praxis verwendet man zur Auswertung des Absorptionsvorganges nicht die Senkung des Niederdrucks ( $\Delta p$ ), sondern die Unterkühlung der reichen Lösung ( $\Delta T_{RSO}$ ). Diese wird als der Unterschied zwischen der Sättigungstemperatur der reichen Lösung, die aufgrund des thermodynamischen Gleichgewichtes aus dem Niederdruck ( $p_L$ ) und der Zusammensetzung der reichen Lösung ( $\xi_{RSO}$ ) berechnet wird, und der gemessenen Temperatur der reichen Lösung definiert:

$$\Delta T_{RSO} = t_{RSO\_THEOR} - t_{RSO} \quad \text{Gl. 4-1}$$

$t_{RSO\_THEOR}$  ... berechnete Temperatur der nicht unterkühlten reichen Lösung, °C;  
 $t_{RSO}$  ... gemessene Temperatur der unterkühlten reichen Lösung, °C.

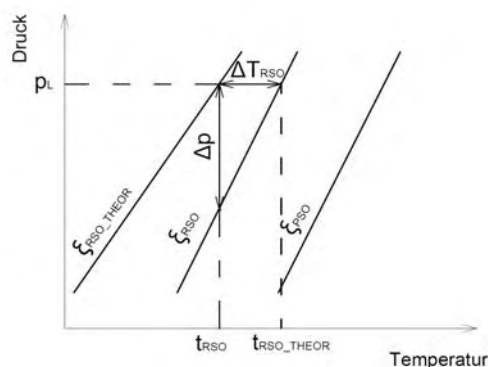


Abbildung 4-21: Darstellung der Unterkühlung und des notwendigen Partialdruckgefälles für die Absorption im Lösungsfeld

Kennt man die wirkliche und theoretische Temperatur (Sättigungstemperatur) der reichen Lösung, so kann man die Konzentration der nicht unterkühlten und unterkühlten reichen Lösung berechnen. Das Verhältnis der wirklichen Anreicherung der reichen Lösung zur theoretisch möglichen Anreicherung stellt den Absorber-Wirkungsgrad dar:

$$\eta_{ABS} = \frac{\xi_{RSO} - \xi_{PSO}}{\xi_{RSO\_THEOR} - \xi_{PSO}} \quad \text{Gl. 4-2}$$

$\xi_{RSO}$  ... berechnete Konzentration der unterkühlten reichen Lösung [kg/kg];  
 $\xi_{RSO\_THEOR}$  ... berechnete Konzentration der nicht unterkühlten reichen Lösung [kg/kg];  
 $\xi_{PSO}$  ... Konzentration der armen Lösung [kg/kg].

Zur Auswertung der Absorber-Effizienz wurde der Absorber-Wirkungsgrad für alle Betriebspunkte berechnet (vgl. Abbildung 4-22). Es fällt auf, dass dieser durch die Zugabe von NaOH in  $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$  Lösung geringer wird. Im Betriebspunkt  $t_{SNK\_ABS\_IN}/t_{BRN\_EVA\_IN}=25/10^\circ\text{C}$  beträgt der Absorber-Wirkungsgrad ohne NaOH ca. 0,90 und mit NaOH zw. 0,72-0,85. Bei einem größeren Temperaturhub ( $t_{SNK\_ABS\_IN}/t_{BRN\_EVA\_IN}=35/5^\circ\text{C}$ ) sinkt der Absorber-Wirkungsgrad durch die Beimischung von NaOH von 0,60-0,78 auf 0,40-0,75. Die Gründe dafür könnten in der größeren Viskosität und Oberflächenspannung des Arbeitsgemisches mit NaOH liegen.

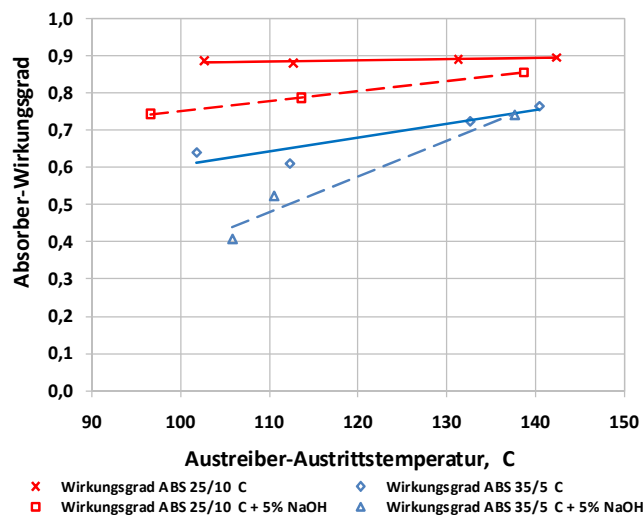


Abbildung 4-22: Einfluss von NaOH auf den Absorber-Wirkungsgrad

Zur Untersuchung des Einflusses der NaOH-Zugabe auf den Wärmeübertragungsvorgang im Absorber wurden die Wärmedurchgangskoeffizienten (U-Werte) für alle Betriebspunkte nach Gl. 4-3 berechnet.

$$U_{ABS} = \frac{\sum_{i=1}^n \dot{Q}_i}{A_{Fallfilm} \Delta T_{i;\log}} \quad \text{Gl. 4-3}$$

$n=6$  ... Anzahl der Abschnitte, in welche der Absorber geteilt wurde;  
 $Q_i$  ... Wärmeleistung des Abschnittes  $i$  [W];  
 $A_{Fallfilm}$  ... Fläche des Fallfilms [ $\text{m}^2$ ];  
 $\Delta T_{i;\log}$  ... logarithmische Temperaturdifferenz des Abschnittes  $i$ .

Die U-Werte des Absorbers sind in Abhängigkeit vom Durchfluss der reichen Lösung in Abbildung 4-23 dargestellt. Ersichtlich ist, dass die U-Werte im Bereich zwischen ca. 300-800 W/(m<sup>2</sup> K) liegen, was mit den berechneten Werten übereinstimmt (vgl. Tabelle 4-3). Weiters erkennt man, dass der U-Wert des Absorbers von der Rieselmenge und von der vorherrschenden Temperatur abhängig ist. Wenn sich z.B. die Rieselmenge von ca. 4,5 kg/h auf 5,9 kg/h (bei  $t_{\text{SNK\_ABS\_IN}}/t_{\text{BRN\_EVA\_IN}}=25/10^{\circ}\text{C}$ ) erhöht, so steigt der berechnete U-Wert des Absorbers von ca. 410 auf ca. 530 W/(m<sup>2</sup>·K). Durch die Zugabe von NaOH werden bei gleicher Rieselmenge und Temperatur tendenziell geringere U-Werte berechnet. Der Grund dafür könnte wiederum in der größeren Viskosität und Oberflächenspannung des Arbeitsgemisches mit NaOH liegen.

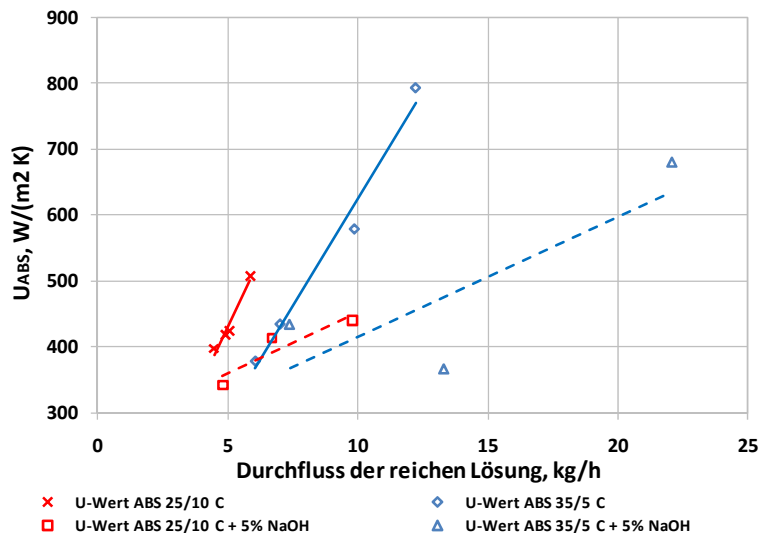


Abbildung 4-23: Einfluss der NaOH-Zugabe auf den U-Wert des Absorber

Anmerkung: Bei der Berechnung der U-Werte wurde der Temperaturverlauf der Lösung aus dem thermodynamischen Gleichgewicht berechnet, d.h. es wurde keine Unterkühlung der Lösung während der Absorption angenommen. Dadurch werden die U-Werte tendenziell etwas zu niedriger berechnet als dies mit unterkühlter Lösung der Fall wäre.

### Einfluss von NaOH auf den Austreibungs- bzw. Rektifikationsvorgang

Bei der Analyse des Einflusses der NaOH-Zugabe auf den Austreibungs- bzw. Rektifikationsvorgang konnten keine signifikanten Veränderungen zw. den Betriebspunkten mit und ohne NaOH festgestellt werden.

Die Auswertung der Messergebnisse bezüglich der NH<sub>3</sub>-Konzentration im ausgetriebenen Kältemittel-Dampf im Betrieb mit und ohne NaOH ist in Abbildung 4-24 dargestellt. Diese liegen überwiegend im Bereich zw. 0,991-0,995. Veränderungen zw. den Versuchen mit und ohne NaOH können nicht festgestellt werden. Anzumerken ist dabei, dass die berechnete NH<sub>3</sub>-Konzentration stark von der Annahme abhängt, dass nach dem Dephlegmator noch 5% flüssige Tropfen enthalten sind. Für eine genauere Untersuchung der Zusammenhänge im Austreiber, Rektifikator und Dephlegmator müssen der Tropfenabscheider am Austritt des Dephlegmators verbessert und weitere Versuche durchgeführt werden.

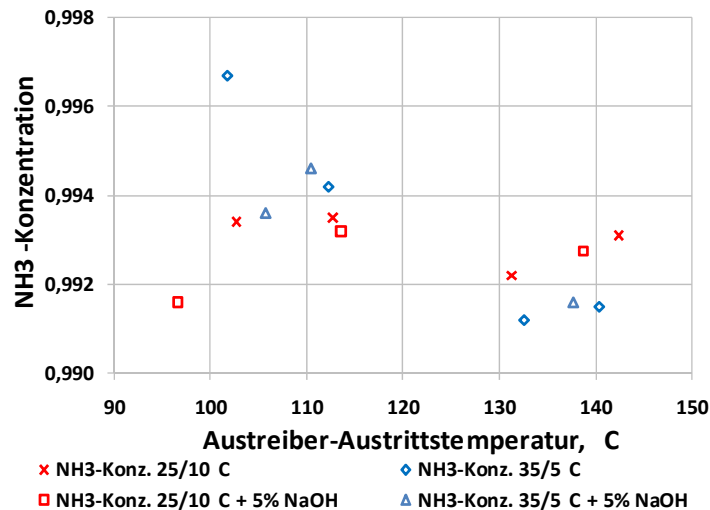


Abbildung 4-24: Einfluss von NaOH auf die NH<sub>3</sub>-Konzentration im Kältemitteldampf

#### 4.4.5 Schlussfolgerungen experimentelle Untersuchungen

In Rahmen des Projektes „InnovAP“ wurde der NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O AWP-Prozess mit starken Basen ausgewählt und experimentell untersucht. Als Zusatz wurde Natronlauge (NaOH) verwendet, da diese einerseits höhere Wärmeverhältnisse und andererseits geringere notwendige Austreibertemperaturen verspricht. Wenn es gelingt durch den Einsatz von Membranen die NaOH-Konzentration im Absorber zu beschränken und im Austreiber zu erhöhen scheint das Verbesserungspotential dieses Prozesses im Vergleich zum Stand der Technik enorm.

Aus den Korrosionsuntersuchungen kann geschlossen werden, dass besonderes Augenmerk auf die zu verwendenden Materialien zu legen ist und, dass die im Prozess (bei hohen Temperaturen) auftretende NaOH-Konzentration auf unter 10% beschränkt werden soll.

In den experimentellen Untersuchungen mit dem Prüfstand und 5% NaOH-Zugabe konnte die technische Machbarkeit dieses Prozesses gezeigt werden. Die erwartete Verbesserung bezüglich der Prozess-Effizienz konnte bisher nicht nachgewiesen werden, was wahrscheinlich an einer gesunkenen Absorbereffizienz lag. Um den Einfluss von NaOH genauer beurteilen zu können sind ein Umbau des Teststandes und weitere Tests erforderlich:

1. Der Absorber sollte dahingehend verbessert werden, dass der Absorberwirkungsgrad im Betrieb mit NaOH gleichbleibend hoch ist.
2. Es sollte eine Messtechnik gefunden werden, die es ermöglicht die NaOH-Konzentration der reichen Lösung während des Versuches zu bestimmen.
3. Der Tropfenabscheider am Austritt aus dem Dephlegmator sollte verbessert werden.
4. Eine mittels Ventilen zuschaltbare Bypassleitung für den internen Wärmetauscher sollte installiert werden, um den Wärmetauscher außer Betrieb nehmen zu können
5. Zusätzliche Temperaturfühler am internen Wärmetauscher sollten installiert werden, um die Auswertung zu erleichtern und die Unsicherheiten im Zusammenhang mit der Temperaturmessung zu verringern.

Die Versuche mit einer NaOH-Konzentration von 10% sind daran gescheitert, dass im Verdampfer Kristalle entstanden sind, die die Verbindungsleitung zw. Verdampfer und Absorber blockiert haben. Dieses Phänomen sollte noch genauer untersucht werden, auch dahingehend, ob diese Kristallisation ev. dem Einsatz von Membranen entgegensteht.

## 5 ZUSAMMENFASSUNG UND EMPFEHLUNGEN

Absorptionswärmepumpen haben ein erhebliches Potential zur Energieeinsparung und zur Reduktion der CO<sub>2</sub>-Emissionen.

Dieses kann

- durch die Reduktion des Primärenergiebedarfes aufgrund der erhöhten Effizienz, wie z.B. bei Gas-Absorptionswärmepumpen für die Gebäudeheizung,
- durch die verstärkte Nutzung von erneuerbaren Energieträgern, wie bei der Solaren Kühlung oder beim Kühlen mittels Biomasse
- oder durch die Nutzung von anderweitig nicht nutzbarer Abwärme, z.B. in industriellen Anwendungen mittels Wärmetransformator

genutzt werden.

Damit tragen Absorptionswärmepumpen erheblich zu den Zielen der Programmlinie „Energiesysteme der Zukunft“ bei.

Im Projekt „InnovAP“ wurden innovative Konzepte heute nicht üblicher Absorptionswärmepumpenprozesse untersucht und mit konventionellen Prozessen verglichen. Die untersuchten Konzepte können wie folgt zusammengefasst werden:

1. Prozesse mit kondensierenden Hilfsstoffen im Kältemittelkreis
  - a. Kreislauf von Einstein und Szilard
  - b. Kreislauf von Rojey
2. Prozesse mit teilweisen Mischungslücken im Lösungskreis
  - a. Prozesse mit unterer kritischer Entmischungstemperatur (UKE)
  - b. Prozesse mit oberer kritischer Entmischungstemperatur (OKE)
3. NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O AWP-Prozess mit Zusätzen

Diese Prozesse weisen laut Literatur ein hohes Innovations- und Entwicklungspotential für die Absorptions-Wärmepumpen-Technologie auf, da sie einerseits verbesserte Effizienz und andererseits breitere Einsatzmöglichkeiten, z.B. durch niedrigere notwendige Temperaturen der Antriebsenergie, versprechen.

Aufbauend auf detaillierten Markt-, Literatur und Patentrecherchen wurden die Prozesse auf ihre grundsätzliche Machbarkeit überprüft und mögliche Arbeitsstoffe verifiziert. Für diese Arbeitsstoffe wurden thermodynamische Stoffwerte gesucht und wo dies möglich war, wurden die Prozesse mittels ASPEN Plus berechnet.

Abschließend folgt hier eine Zusammenfassung der in Rahmen des Projektes durchgeführten Simulations- und experimentellen Ergebnisse bzgl. Machbarkeit und Marktrelevanz der einzelnen Prozesse.

### **Kreislauf von Einstein und Szilard**

Die Untersuchungen des Kreislaufs von Einstein und Szilard haben ergeben, dass der Prozess prinzipiell Einsparungen beim apparativen Aufwand verspricht da er weniger Komponenten benötigt (keine Lösungsmittelpumpe, kein Kondensator) und auf einem Gesamtdruckniveau arbeitet. Im Rahmen des Projektes wurden unterschiedliche Dreistoffgemische untersucht, wobei das Gemisch C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>-H<sub>2</sub>O-NH<sub>3</sub> die besten Ergebnisse lieferte. Die mit dem Einstein Prozess erreichbaren Wärmeverhältnisse sind allerdings sehr

niedrig. Bei Absorber/Verdampfertemperaturen von 30/0°C errechnete sich ein Wärmeverhältnis von ca. 0,2. Zur Verbesserung der Effizienz wurde in diesem Projekt eine zweistufige Absorption vorgeschlagen und simulationstechnisch untersucht. Die Effizienz stieg zwar im obigen Bsp. von 0,2 auf ca. 0,25 ist aber im Vergleich zu konventionellen Technologien nach wie vor nicht konkurrenzfähig. Abschließend kann gesagt werden, dass der Prozess von Einstein und Szilard zwar technisch machbar ist (Delano, 1998), aber mit den derzeit bekannten Stoffgemischen aufgrund der geringen Effizienz nicht wirtschaftlich sinnvoll umgesetzt werden kann. Das Marktpotenzial dieses Prozesses wird deshalb aus heutiger Sicht als sehr gering eingeschätzt.

### **Kreislauf von Rojey**

Der Kreislauf von Rojey arbeitet mit einem kondensierenden Hilfsstoff im Prozess, der zw. Absorber und Verdampfer zirkuliert und prinzipiell die Verdampferleistung und damit die Effizienz erhöhen soll. Die Untersuchungen des Prozesses haben gezeigt, dass durch das Vorhandensein des Hilfsstoffes der Partialdruck des Kältemittels im Absorber sinkt und deshalb die Kältemittelkonzentration der reichen Lösung im Vergleich zu einer konventionellen AWP geringer ist. Erste Untersuchungen mit einem einfachen Absorber haben keine Effizienzverbesserungen gezeigt weshalb der Prozess mit einer zweistufigen Absorption untersucht wurde. Die Simulationsergebnisse mit zweistufiger Absorption und dem Stoffgemisch  $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O-C}_4\text{H}_{10}$  haben gezeigt, dass dieser im Vergleich zu konventionellen  $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$  AWP eine um ca. 20 % höhere Effizienz aufweist. Nachteilig wirkt sich allerdings das deutlich höhere notwendige Temperaturniveau der Antriebswärme aus.

Die technische Machbarkeit dieses Prozesses wurde bereits von Cheron und Rojey (1986) mit zwei Laboranlagen gezeigt. Die Autoren haben aber auch darauf hingewiesen, dass es Probleme bei der Entmischung von Butan und reiche Lösung gab.

Aus heutiger Sicht scheint der Kreislauf von Rojey für Anwendungen, in denen das Temperaturniveau der Antriebswärme ausreichend hoch ist, als interessante Alternative zu konventionellen Prozessen. Für die Umsetzung des Prozesses sind aber noch einige Fragestellungen zu klären, wie z.B. der Aufbau des zweistufigen Absorbers oder die Entmischung des Hilfsstoffes von der reichen Lösung. Aus Zeitgründen konnte dies im Projekt „InnovAP“ nicht detailliert untersucht werden und soll deshalb in einem weiterführenden Forschungsprojekt behandelt werden.

### **Prozesse mit unterer kritischer Entmischungstemperatur (UKE)**

Diese Prozesse beruhen darauf, dass das Arbeitspaar einer AWP oberhalb einer bestimmten Temperatur eine Mischungslücke aufweist. Dadurch kann das Stoffgemisch durch einfaches Erhitzen entmischt werden, ohne dass das Kältemittel im Generator verdampft wird. Die Tatsache, dass das Stoffgemisch eine Mischungslücke mit UKE aufweisen muss schränkt die möglichen Stoffpaare sehr stark ein. Trotz intensiver Literaturrecherchen ist es im Projekt „InnovAP“ nicht gelungen passende Stoffgemische und Stoffdaten zu finden. Aus diesem Grund konnte der Prozess Simulationstechnisch nicht untersucht werden.

### **Prozesse mit oberer kritischer Entmischungstemperatur (OKE)**

Der untersuchte Prozess mit OKE stellt einen Wärmetransformatorprozess dar wobei das Arbeitsgemisch in einer Mischungslücke getrennt wird. Wie in der Literatur beschrieben zeigten auch eigene Simulationen dieses Prozesses mit dem Stoffgemisch Furfural/Wasser sehr hohe Wärmeverhältnisse im Bereich von 0,8. Dabei ist zu beachten, dass das

Temperaturniveau bei dem die Nutzwärme anfällt, durch die thermodynamischen Eigenschaften des Arbeitsgemisches vorgegeben ist. Die Simulationsergebnisse haben gezeigt, dass der Großteil der Nutzwärme auf einem relativ niederen Temperaturniveau anfällt, was auf einen stark nichtlinearen Temperaturverlaufes im Kondensator zurückzuführen ist. Eine in diesem Projekt vorgeschlagene Variante des Prozesses mit teilweiser Kondensation ergibt zwar einen relativ lineareren Temperaturverlauf auf etwas höherem Temperaturniveau aber das Wärmeverhältnis des Prozesses nimmt dadurch beträchtlich ab.

Bezüglich des untersuchten Stoffgemisches Furfural/Wasser ist zu bemerken, dass die auftretenden Prozesstemperaturen sehr hoch sind, da die Antriebswärme über der oberen kritischen Entmischungstemperatur des Stoffgemisches von 125°C liegen muss. Dies schränkt die Suche nach möglichen Anwendungen wesentlich ein. Andere Stoffpaare konnten aufgrund fehlender Stoffdaten in diesem Projekt nicht simulationstechnisch untersucht werden.

Abschließend kann gesagt werden, dass der untersuchte Prozess eine außergewöhnliche und bisher kaum untersuchte Variante für einen Wärmetransformator darstellt. Die direkte technische Anwendung mit dem Stoffpaar Furfural/Wasser scheint nicht konkurrenzfähig zu konventionellen Technologien. Aus heutiger Sicht scheint eine Realisierung nur dann sinnvoll zu sein, wenn andere Stoffpaare gefunden werden können, die auch bei niederen Temperaturniveaus anwendbar sind, einen für die gewählte Anwendung ausreichend hohen Temperaturhub ermöglichen sowie höhere Effizienzen aufweisen.

### **AWP-Prozess mit dem Arbeitsgemisch NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O/NaOH**

In Rahmen des Projektes „InnovAP“ wurden Zusätze zum Gemisch NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O für konventionelle AWP-Prozesse untersucht. Die Untersuchungen haben ergeben, dass insbesondere der Zusatz von Alkalihydroxiden wie z.B. NaOH, KOH od. LiOH vielversprechend ist, weil diese die Siedetemperatur des Gemisches NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O - und damit die notwendige Austreibertemperatur - verringern. Deshalb sind diese Stoffgemische insbesondere für die „Solare Kühlung“ und „Kühlen mittels Ab- oder Fernwärme“ interessant.

Die Simulationsergebnisse in ASPEN Plus haben gezeigt, dass sich das Wärmeverhältnis eines NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O AWP-Prozesses durch Zugabe von NaOH um ca. 3-20% erhöht und gleichzeitig die notwendige Austreibertemperatur sinkt. Dabei wirkt sich die NaOH-Zugabe durch die Siedepunktserniedrigung positiv im Austreiber und bei der Rektifikation aus. Im Absorber bringt das NaOH aber Nachteile, weil dadurch die NH<sub>3</sub>-Konzentration der reichen Lösung sinkt.

Um Unsicherheiten in Zusammenhang mit der thermodynamischen Simulation ausschließen zu können und um reale Effekte, wie z.B. Korrosions-, Entmischungs- oder Entnetzungserscheinungen beurteilen zu können wurde das Stoffgemisch NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O/NaOH experimentell untersucht. Dabei wurden einerseits Korrosionsproben gebaut und bei 160°C über mehrere Wochen untersucht und andererseits ein AWP-Prozess aufgebaut und vermessen.

Die Korrosionstests haben gezeigt, dass abhängig von der NaOH-Konzentration teilweise mit Korrosionsschäden zu rechnen ist. Deshalb wurde die NaOH-Konzentration für den AWP-Teststand auf 10% beschränkt.

Der AWP-Teststand wurde zunächst ohne und dann mit 5% NaOH im Arbeitsgemisch (NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O) untersucht und die Ergebnisse wurden miteinander verglichen. In den experimentellen Untersuchungen mit dem Prüfstand und 5% NaOH-Zugabe konnte die technische Machbarkeit dieses Prozesses gezeigt werden. Die erwartete Verbesserung bezüglich der Prozess-Effizienz konnte noch nicht nachgewiesen werden, was



wahrscheinlich an einer gesunkenen Absorbereffizienz lag. Um den Einfluss von NaOH genauer beurteilen zu können sind ein Umbau des Teststandes und weitere Tests erforderlich.

Der Versuch den Prozess mit 10% NaOH zu betreiben scheiterte daran, dass sich Kristalle im Verdampfer gebildet haben, die zur Blockierung der Leitung zw. Verdampfer und Absorber geführt haben. Dieses Phänomen sollte noch genauer untersucht werden, auch dahingehend, ob diese Kristallisation ev. dem Einsatz von Membranen entgegensteht od. diesen begünstigt.

Insgesamt haben die experimentellen Untersuchungen die technische Machbarkeit des Prozesses gezeigt, aber auch, dass noch beträchtlicher Forschungsbedarf bzgl. des Einflusses von NaOH auf einen  $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$  AWP-Prozess besteht. Das Potential dieses Stoffgemisches scheint aber beträchtlich. Insbesondere dann, wenn es in weiterer Folge durch den Einsatz von Membranen gelingt den Großteil des NaOH im Austreiber zu halten bzw. die Konzentration im Absorber zu verkleinern.

## **Ausblick und Empfehlungen**

Im Projekt „InnovAP“ konnten zahlreiche neue und wertvolle Erkenntnisse bezüglich möglicher Innovationen und der potentiellen Weiterentwicklung auf dem Gebiet der Absorptionswärmepumpen gefunden werden. Um die entdeckten Potentiale, die sich in die Energiesysteme der Zukunft Technologielinie "Wärmepumpen und kältetechnische Anwendungen" einordnen, nützen zu können, bedarf es noch weiterer Forschungs- und Entwicklungsarbeit.

Der Kreislauf von Einstein und Szilard und die Prozesse mit teilweisen Mischungslücken im Lösungskreis scheinen mit den bekannten Stoffgemischen nicht wirtschaftlich sinnvoll umsetzbar zu sein. Deshalb sollten sich ggf. weitere Forschungsarbeiten über diese Prozesse auf die Suche nach alternativen Stoffgemischen und die simulationstechnische Untersuchung konzentrieren.

Der Kreislauf von Rojey stellt eine interessant Alternative zu konventionellen Prozessen dar und wäre z.B. für erdgasbetriebene Absorptionswärmepumpen für die Gebäudeheizung denkbar. Zur endgültigen Beurteilung sind aber noch weitere Untersuchungen notwendig.

In weiteren Forschungsarbeiten wird empfohlen den Einfluss der Hilfsstoffkonzentration im Verdampfer simulationstechnisch detailliert zu untersuchen, da dadurch weitere Verbesserungen der Effizienz möglich sind. Darüber hinaus sollten experimentelle Untersuchungen der Entmischung von  $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O-C}_4\text{H}_{10}$  durchgeführt werden. Um die Simulationsergebnisse zu verifizieren und Unsicherheiten auszuschließen sind ebenfalls experimentelle Untersuchungen notwendig. Dadurch sollten auch jene Einflüsse von  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  auf den Verdampfungs- und Absorptionsprozess geklärt werden, die durch die thermodynamische Simulation nicht erkannt werden können, wie z.B. veränderte Stoff- und Wärmeübergangseigenschaften.

Des Stoffgemisch  $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}/\text{NaOH}$  scheint sehr vielversprechend für Anwendungen wie die „Solare Kühlung“ oder das „Kühlen mittels Ab- od. Fernwärme“ zu sein. Aufbauend auf den Forschungsergebnissen soll am Institut für Wärmetechnik (IWT) der TU Graz ein weiterführendes Projekt angestrebt werden, in dem der Zusatz von Alkalihydroxiden zum Gemisch  $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$  weiter untersucht wird. Dabei soll einerseits auf die möglichen Schwächen des Stoffgemisches wie z.B. Korrosion, Kristallisation und negative Wirkung auf die Absorbereffizienz eingegangen werden und andererseits soll das enorme Potential, welches sich durch den Einsatz von Membranen ergibt, untersucht werden. Dafür sollen die im Projekt „InnovAP“ entwickelten Simulationsmodelle und der Teststand genutzt bzw. verbessert werden.

Ein im Laufe des Projektes „InnovAP“ initiiertes Projekt am IWT beschäftigt sich mit der Nutzung von „Ionischen Flüssigkeiten“ in Absorptionswärmepumpen. Ionische Flüssigkeiten, d.h. Fluide die gezielt in Hinblick auf die benötigten Eigenschaften eines Lösungsmittels im Absorptionskreislauf aufgebaut sind, werden in der aktuellen Literatur als vielversprechende Alternativen gehandelt. Im Rahmen dieser Studie soll das Potenzial dieser Stoffe, mit Hilfe von Markt- und Literaturrecherchen sowie Simulationen abgeschätzt und neue F&E-Arbeiten initiiert werden.

# 6 ABBILDUNGS-, TABELLEN-, UND LITERATURVERZEICHNIS

## 6.1 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1-1: Schematische Darstellung: Kompressionswärmepumpe (links) und Absorptionswärmepumpe (rechts) .....	10
Abbildung 1-2: Wärmeflussbild (links) und Schematische Darstellung des Prozesses im Lösungsfeld (rechts) einer Absorptionswärmepumpe erster Art: ABS – Absorber; CON – Kondensator; EVA – Verdampfer; GEN – Austreiber; PUMP – Lösungsmittelpumpe; RTH – Kältemitteldrossel; STH – Lösungsmitteldrossel.....	10
Abbildung 1-3: Wärmeflussbild (links) und Schematische Darstellung des Prozesses im Lösungsfeld (rechts) eines Wärmetransformators: ABS – Absorber; CON – Kondensator; CPUMP – Kondensatpumpe; EVA – Verdampfer; GEN – Austreiber; PUMP – Lösungsmittelpumpe; STH – Lösungsmitteldrossel.....	11
Abbildung 1-4: Darstellung eines einstufigen Absorptionswärmepumpen-Prozesses im log p vs. 1/T Diagramm (Diagramm-Quelle: <a href="http://www.mrc-eng.com/aquaammonia.htm">http://www.mrc-eng.com/aquaammonia.htm</a> , 12.03.2008) .....	17
Abbildung 1-5: Schaltbild einer einstufigen Absorptionswärmepumpe mit internen Wärmetauschern und Rektifikation .....	17
Abbildung 1-6: Verschiebung der Konzentrationen im log (p) vs. 1/T Diagramm bei Änderung der Wärmequellen und Wärmesenktemperatur.....	18
Abbildung 2-1 ASPEN-Simulation-Fließbild für eine NH <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O-Absorptionswärmepumpe .....	21
Abbildung 2-2: Siede- und Taukurven bei 1 und 26 bar berechnet mittels ASPEN (Elec Wizard) und EES.....	21
Abbildung 2-3: Siede- und Taukurven bei 1 und 26 bar berechnet mittels ASPEN (Property Data Package) und EES .....	22
Abbildung 3-1: Kreislauf von Einstein und Szilard im Lösungsfeld .....	25
Abbildung 3-2: Effizienz des Kreislaufes von Einstein und Szilard mit verschiedenen Stoffgemischen bei Absorber-/Verdampfer-Austrittstemperaturen ( $t_{ABS\_OUT}/t_{EVA\_OUT}$ ) von 42/-3°C (gem. Delano, 1998).....	25
Abbildung 3-3: Kreislauf von Einstein und Szilard mit zweistufiger Absorption .....	26
Abbildung 3-4: Vergleich der Temperaturverläufe im Verdampfer eines NH <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O AWP-Prozesses und des Kreislaufes von Einstein und Szilard .....	27
Abbildung 3-5: Abhängigkeit des COPs des Prozesses von Einstein und Szilard (C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> -H <sub>2</sub> O-NH <sub>3</sub> ) mit einstufiger und zweistufiger Absorption sowie einer konventionellen NH <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> O AWP von Generator-, Absorber- und Verdampfertemperaturen .....	28
Abbildung 3-6: Kreislauf von Rojey im Lösungsfeld: a - mit einstufiger Absorption; b- mit zweistufiger Absorption .....	30
Abbildung 3-7: Vergleich der Leistungszahlen des Kreislaufes von Rojey mit ein- und zweistufiger Absorption mit einer NH <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O AWP (gem. Coronas, 1995).....	30
Abbildung 3-8: Kreislaufes von Rojey nach dem Resorptionsprinzip mit dem Stoffgemisch CO <sub>2</sub> /DEA/iC <sub>5</sub> H <sub>12</sub> .....	31
Abbildung 3-9: Abhängigkeit des COPs des Kreislaufes von Rojey (NH <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O/C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> ) mit zweistufiger Absorption und einer konventionellen NH <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O-AWP von der Austreibertemperatur .....	32
Abbildung 3-10: Schema des 2-stufigen Absorbers des Kreislaufes von Rojey .....	33
Abbildung 3-11: Lösungsfeld des Kreislaufes von Rojey mit geringer Austreibertemperatur (72°C) (Diagramm-Quelle: <a href="http://www.mrc-eng.com/aquaammonia.htm">http://www.mrc-eng.com/aquaammonia.htm</a> , 12.03.2008).....	33
Abbildung 3-12: Lösungsfeld des Kreislaufes von Rojey mit hoher Austreibertemperatur (130°C) (Diagramm-Quelle: <a href="http://www.mrc-eng.com/aquaammonia.htm">http://www.mrc-eng.com/aquaammonia.htm</a> , 12.03.2008).....	33
Abbildung 3-13: Schematische Darstellung unterschiedlicher Typen von Mischungslücken ( gem. Lüdecke und Lüdecke, 2000) .....	35
Abbildung 3-14: Prozess mit unterer kritischer Entmischungstemperatur (UKE) .....	36
Abbildung 3-15: AWT-Prozess mit teilweise mischbaren Arbeitsstoffen mit oberer kritischer Entmischungstemperatur.....	38
Abbildung 3-16: Darstellung des AWT-Prozesses mit OKE im Phasendiagramm .....	38
Abbildung 3-17: Vergleich der in ASPEN Plus berechneten Flüssig-Flüssig-Gleichgewichtsdaten des Gemisches Wasser/Furfural mit Messdaten von Sorensen und Artl, 1979 .....	40
Abbildung 3-18: ASPEN-Fließschema des AWT-Prozesses mit Wasser-Furfural .....	41

Abbildung 3-19: Temperaturverlauf im Kondensator bei vollständiger Kondensation des Stoffpaars Wasser-Furfural.....	42
Abbildung 3-20: COP in Abhängigkeit von der Kondensator-Austrittstemperatur bei verschiedenen Verdampfer-temperaturen und teilweiser Kondensation .....	43
Abbildung 3-21: Temperaturverlauf im Kondensator bei teilweiser Kondensation (Dampfzahl am Kondensatoraustritt 0,72) .....	43
Abbildung 3-22: Absorptions-Wärmepump-Prozess mit dem Dreistoffgemisch NH <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O/NaOH.....	45
Abbildung 3-23: Abhängigkeit der Leistungszahl (a) und der Austreibertemperatur (b) der AWP mit dem Dreistoffgemisch NH <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O/NaOH (t <sub>CON_OUT</sub> =28°C; t <sub>EVA_OUT</sub> =-3°C) (gem. Bruno et al. 2005; Steiu et al., 2009).....	46
Abbildung 3-24: Absorptions-Wärmepump-Prozess mit dem 3-Stoffgemisch NH <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> O-NaOH und einer semipermeablen Membran.....	47
Abbildung 3-25: Abhängigkeit der Leistungszahl des Kreislaufes mit dem 3-Stoffgemisch NH <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> O-NaOH und einer semipermeablen Membran von der NaOH-Konzentrationen und von der Effizienz der Membran (gem. Bruno et al., 2005) .....	47
Abbildung 3-26: Vergleich der berechneten Dampfdrücke mit den experimentellen Dampfdrücken von Salavera et al. (2005) für NH <sub>3</sub> -Konzentrationen von 10-40%; Temperaturen 20°C; 50°C und 80°C und NaOH-Massenkonzentrationen von 4-20%.....	48
Abbildung 3-27: Relative Abweichungen der aus den experimentellen Daten von Salavera et al. (2005) berechneten Dampfdrücke von den experimentellen Dampfdrücken (Salavera et al., 2005) für NH <sub>3</sub> -Konzentrationen von 10-40%; Temperaturen 20°C; 50°C und 80°C und NaOH-Massenkonzentrationen von 4% (a), 8%( b), 12% (c) und 20% (d).....	49
Abbildung 3-28: ASPEN-Schema des NH <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O/NaOH AWP-Prozesses.....	50
Abbildung 3-29: Abhängigkeit des COP eines NH <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O/NaOH AWP-Prozesses von der Austreiber-Austrittstemperatur bei Kondensator-/Verdampfer-Austrittstemperaturen von 25/5°C und 45/5°C.....	51
Abbildung 3-30: Wahl der Eigenschaften von ionischen Flüssigkeiten durch die Wahl von Kation und Anion (Seiler et al. 2008).....	52
Abbildung 4-1: Ablauf der SpRK (Speckhardt und Gugau, 2005).....	55
Abbildung 4-2: li.: Abmaß eines Probenbehälters; mi.: geöffneter Probenbehälter re.: Probenbehälter im Ofen .....	56
Abbildung 4-3: Proben mit Verfärbung durch NH <sub>3</sub> im vorher/nacher Vergleich (Probe E nach 3 Wochen, Probe I nach 5 Wochen) .....	57
Abbildung 4-4: li.: Probenbehälter I mit Korrosionsangriff Schweißnaht unten, re.: Probenbehälter C mit kleinen Punkten Schweißnaht oben .....	58
Abbildung 4-5: Prozessführung AWP-Teststand: ABS- Absorber; CON – Kondensator; DEP – Dephlegmator; EVA – Verdampfer; GEN – Austreiber; PUMP – Lösungsmittelpumpe; RAC – Kältemittelbehälter; SAC – Lösungsmittelbehälter; SHX – Lösungsmittelwärmetauscher; RTH – Kältemitteldrossel; STH – Lösungsmitteldrossel.....	59
Abbildung 4-6: Fallfilm-Verdampfer: a) Schema Fallfilm-Verdampfer (Detail A: Wendeln und Verteilstück); b) Innenrohr, Verteilstück und Außenrohr (EVA).....	61
Abbildung 4-7: Schema Fallfilm-Absorber (Detail A Verteilstück und Wendeln).....	63
Abbildung 4-8: Prinzipskizze der Membran-Lösungsmittelpumpe .....	64
Abbildung 4-9: a) Konstruktionszeichnung Rektifikationskolonne; b) Dephlegmator; c): Raschig-ringe .....	66
Abbildung 4-10: Verschiedene Schaltungsvarianten der Rektifikationskolonne (Abtriebssäule links: nicht aktiv, rechts: aktiv) .....	67
Abbildung 4-11: Siebboden der Rektifikationskolonne.....	67
Abbildung 4-12: Fließschema des Prüfstandes im Softwareprogramm „LabView“.....	69
Abbildung 4-13: Darstellung eines einstufigen AWP-Prozesses im log p vs. 1/T Diagramm (Diagrammquelle: <a href="http://mrc-eng.com/aquaammonia.htm">http://mrc-eng.com/aquaammonia.htm</a> , 14.12.09. 12:40).....	71
Abbildung 4-14: Aufgebauter Prüfstand zur Untersuchung des Einflusses von NaOH auf NH <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O AWP-Prozess .....	73
Abbildung 4-15: ASPEN-Schema des Prüfstandes .....	75
Abbildung 4-16: Vergleich der gemessenen COP <sub>C</sub> im Betrieb mit dem Gemisch NH <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O mit den in ASPEN Plus berechneten Werten.....	76
Abbildung 4-17: Vergleich der gemessenen COP <sub>C</sub> im Betrieb mit dem Gemisch NH <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O ohne NaOH und mit einer NaOH-Massenkonzentration von 5% .....	77
Abbildung 4-18: Schauglas im unteren Teil des Verdampfers: links – normaler Betrieb; rechts – Entstehung der NaOH-Kristalle .....	77
Abbildung 4-19: Vergleich der berechneten und über Kaltwasser- bzw. Kühlwasser-Kreis gemessenen Leistungen: a – Verdampferleistung; b – Absorberleistung .....	78

Abbildung 4-20: Vergleich der Leistungen der reichen und armen Lösung im Lösungsmittelwärmetauscher .....	78
Abbildung 4-21: Darstellung der Unterkühlung und des notwendigen Partialdruckgefälles für die Absorption im Lösungsfeld .....	79
Abbildung 4-22: Einfluss von NaOH auf den Absorber-Wirkungsgrad .....	80
Abbildung 4-23: Einfluss der NaOH-Zugabe auf den U-Wert des Absorber .....	81
Abbildung 4-24: Einfluss von NaOH auf die NH <sub>3</sub> -Konzentration im Kältemitteldampf .....	82
Abbildung 7-1: Molekülgeometrie links: H <sub>2</sub> O; rechts: NH <sub>3</sub> .....	95
Abbildung 7-2: Auflösungsprozess eines Ionenkristalls in Wasser (Mortimer und Müller, 2007) .....	96
Abbildung 7-3: NH <sub>3</sub> vs. NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> in Abhängigkeit des pH-Wertes .....	98
Abbildung 7-4: Vergleich der Siedelinien vom NH <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O Gemisch ohne, mit 8% und mit 20% Massenkonzentration von NaOH (salzfrei).....	98
Abbildung 7-5: : Elektrische Leitfähigkeit von NaOH und KOH in H <sub>2</sub> O bei 20°C und unterschiedlichen Massenkonzentrationen (nach Lide, 2007) .....	100
Abbildung 7-6: Elektrische Leitfähigkeit von KOH in H <sub>2</sub> O bei unterschiedlichen Temperaturen und Massenkonzentrationen (nach Gilliam et al., 2007) .....	101
Abbildung 7-7: Testaufbau zur Bestimmung der Leitfähigkeit bei verschiedenen Konzentrationen von NaOH in H <sub>2</sub> O und NH <sub>3</sub> .....	101
Abbildung 7-8: Testaufbau zur Bestimmung der Leitfähigkeit bei verschiedenen Konzentrationen von NaOH in H <sub>2</sub> O und NH <sub>3</sub> .....	102
Abbildung 7-9: Gemessene elektrische Leitfähigkeit von NaOH in H <sub>2</sub> O in Abhängigkeit der Konzentration für verschiedene Temperaturen .....	103
Abbildung 7-10: Gemessene elektrische Leitfähigkeit von NaOH in H <sub>2</sub> O in Abhängigkeit der Konzentration für verschiedene Temperaturen .....	103

## 6.2 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1-1: Vergleich zwischen NH <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O und H <sub>2</sub> O/LiBr (in Anlehnung an: Richter und Safarik, 2005) .....	13
Tabelle 4-1: Übersicht der realisierten Mischungen in den Probenbehältern A bis J .....	57
Tabelle 4-2: Wärmeübergangszahlen für Verdampfer .....	62
Tabelle 4-3: Wärmeübergangszahlen im Fallfilm-Absorber .....	64
Tabelle 7-1: Dichte und pH-Werte unterschiedlicher NH <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> O-NaOH Konzentrationen .....	100
Tabelle 7-2: Konstanten zur Bestimmung der Leitfähigkeit von NaOH in H <sub>2</sub> O in Abhängigkeit der Temperatur bei verschiedenen NaOH Konzentrationen (Gl. 7-6) .....	102

## 6.3 Literaturverzeichnis

AD Merkblätter (1997), Druckbehälter, VdTÜV.

Alonso D., Cachot T., Hornut J.M. (2002), "Performance simulation of an absorption heat transformer operating with partially miscible mixtures", Applied Energy 72, s. 583–597.

Alonso D., Cachot T., Hornut J.M. (2003), "Experimental study of an innovative absorption heat transformer using partially miscible working mixtures", International Journal of Thermal Sciences 42, s. 631–638.

ASPEN Plus (2004), Version 2004.1 (13.2.0.2925); Aspen Technology, Inc., Cambridge, Massachusetts U.S.A..

Balamuru V. G., Ibrahim O. M., Barnett S. M. (2000), "Simulation of ternary ammonia-water-salt absorption refrigeration cycles" International Journal of Refrigeration 23, s. 31-42.

Bargel H.-J., Schulze G. (2008), „Werkstoffkunde“ Berling Heidelberg: Springer-Verlag, ISBN 978-3-540-79296-3.

Brass M., Pritzel T., Schulte E., Keller J. U. (2000), „Measurements of Vapor-Liquid Equilibria in the Systems NH<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O-NaOH and NH<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O-KOH at Temperatures of 303 and 318 K and Pressures 0.1 MPa < p < 1.3 MPa“, International Journal of Thermophysics. Vol.21, No. 4.

Briehl H. (2008), „Chemie der Werkstoffe“, Wiesbaden : B.G. Teubner Verlag, ISBN 978-3-8351-0223-1

Bruno J.C., Vidal A., Esteve X., Coronas A. (2005), „Modelling and Thermal Analysis of Ammonia-Water-Sodium Hydroxide Absorption Refrigeration Cycles“, Proceedings of International Sorption Heat Pump Conference, 2005.

CAS200 (2003): CAS200, Version 4.20.0.1814. s.l. : Alfa Laval AB.

Cheron J., Rojey A. (1986) „High performance absorption heat pump with auxiliary fluid“, 2<sup>nd</sup> International Workshop on research activities on advances heat pumps. Graz, 1986, s. 235-254.

Coronas A., Allepus J., Huor M.H., Prevost M., Bugarel R. (1990), “High performance new absorption cycles for refrigeration and air conditioning”. 3<sup>rd</sup> International Workshop on research activities on advanced heat pumps. Graz, 1990, s. 358-366.

Coronas A. (1995), “Refrigeration Absorption Cycle Using an auxiliary Fluid”, Applied Energy Vol. 51, s. 69-85.

Delano (1998), “Design analysis of the Einstein refrigeration cycle”. PhD Thesis, Georgia Institute of Technology, Atlanta, Georgia, USA.

EES (2006), “Engineering Equation Solver for Microsoft Windows Operating Systems. Academic Commercial Versions V 8.172-3D”. F-Chart Software. Copyright by S.A. Klein (1992-2006).

Einstein A., Szilard L. (1930), “Refrigeration”. US Patent, No. 1.781.541; 11.11.1930.

Ganster S. (2009), „Simulation eines NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O/NaOH- Absorptions-Wärmepumpenprozesses“. Diplomarbeit an der Technischen Universität Graz, Institut für Wärmetechnik.

Gilliam R.J., Graydon J.W., Kirk D.W., Thorpe S.J. (2007): „A review of specific conductivities of potassium hydroxide solutions for various concentrations and temperatures“, Hydrogen Energy. Vol.32

Gmehling J., Onken U., Arlt W. (1981), “Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection. Aqueous-Organic Systems. Supplement 1,” DECHEMA Frankfurt/Main, Deutschland.

Grote K.-H., Feldhusen J. (2005), „Dübel, Taschenbuch für den Maschinenbau, Kapitel E Anhang“, Berlin Heidelberg New York, Springer Verlag, ISBN 3-540-22142-5.

Ibrahim, O.M., Klein, S.A. (1993), "Thermodynamic Properties of Ammonia-Water Mixtures," ASHRAE Trans.: Symposia, 21, 2, s. 1495.

Kalkgruber J. (2009), „Aufbau und Inbetriebnahme einer Absorptionswärmepumpe zur Untersuchung von Ammoniak-Wasser-Natriumhydroxid Gemischen ". Diplomarbeit an der Technischen Universität Graz, Institut für Wärmetechnik.

Latscha H. P., Klein H. A. (2007), „Anorganische Chemie“, Berlin Heidelberg New York, Springer Verlag, ISBN 978-3-540-69863-0.

Lide David R. (2007): „CRC Handbook of Chemistry and Physics“, Boca Raton, FL., Taylor and Francis Group

Luedecke C., Luedecke D. (2000), "Thermodynamik. Pjysikalisch-chemische Grundlagen der thermischen Verfahrenstechnik". Springer – Verlag Berlin Heidelberg New York, 2000.

Marr R. (1997), "Thermische Verfahrenstechnik 1", Skriptum zur Vorlesung, Hochschülerschaft an der TU Graz GmbH.

Mejbri Kh., Ben Ezzine N., Guizani Y., Bellagi A. (2006), "Discussion of the feasibility of the Einstein refrigeration cycle". International Journal of Refrigeration 29 (2006), s. 60-70.

Mills L.E., Kalamazoo, Mich. (1953), "Method of refrigeration using conjugate solutions", US Patent Nr.: 2 638 760.

Mortimer C.E., Müller U. (2007): „Chemie“, Stuttgart, Georg Thieme Verlag, Deutschland.

Moser H. (2008), „Ammoniak/Wasser-Absorptionswärmepumpe kleiner Leistung zum Heizen und Kühlen“, Dissertation an der Technischen Universität Graz, Institut für Wärmetechnik der TU Graz.

Niang M., Cachot T., Le Goff P. (1997) "A new trend in heat recovery from wastes by use of partially miscible working fluids". Energy Convers. Vol. 38, No. 15-17, s. 1701-1707.

Niang M., Cachot T., Le Goff P. (1998) "Evaluation of the performance of an absorption-demixtion heat pump for upgrading thermal waste heat". Applied Thermal Engineering, 18, s. 1277-1294.

Niebergall W. (1981), „Sorptionskältemaschinen“, Berlin Heidelberg New York, Springer-Verlag, ISBN 3-540-02404-2

Niederhauser T., Trepp C. (1994), „Wärme- und Stoffübergang im Wasser/Ammoniak-Rieselfilm an glatten und rauhen Rohroberflächen“, Wärme- und Stoffübertragung. Vol.29

Peters R., Greb O., Korinth C., Zimmermann A. (1994), "Vapor-liquid-equilibria in the system NH<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O-LiBr. Part I: measurements in the range T=303-423 K and p=0,1-1,5 MPa". Journal of Chemical and Engineering Data 40 (4):769-74.

Peters R., Korinth C., Keller J. (1995) "Vapor-liquid-equilibria in the system NH<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O-LiBr. Part II: Data correlation. Journal of Chemical and Engineering Data, 1995; 40 (4):775.

Phillips B., Whitlow E. (1998), "Corrosion inhibitor for aqueous ammonia absorption system", US Patent, No. 5 811 026.

Reiner R. H., Zaltash A. (1991), „Evaluation of ternary ammonia-water fluids for GAX and regenerative absorption cycles. Report ORNL/CF-91/263“, Oak Ridge National Laboratory.

Reiner R. H., Zaltash A. (1992), „Corrosion screening of potential fluids for ammonia water absorption cycles. Report ORNL/CF-92/41“, Oak Ridge National Laboratory.

Reiner R. H., Zaltash A. (1993), „Densities and viscosities of ternary ammonia water fluids“. ASME winter annual meeting, 04/1993.

Rojey A. (1975), "Verfahren zur Erzeugung von Wärme mittels eines Absorptions-Thermotransformators" FR No. 2321098, 14.08.1975.

Rojey A. (1979), "Absorption process for heat conversion" US No. 4167101, 11.09.1979.

Rojey A., Cohen G. (1982)

- a. "Process for producing cold and/or heat with use of an absorption cycle" US Pat. No. 4311019, 19.01.1982.

- b. "Cold and/or heat production involving an absorption cycle and its use for heating buildings" US Pat. No. 4341084, 27.06.1982.

Rojey A. (1983), "Process for producing cold operated with phase separation" US 4413479, 08.11.1983.

Rojey A., Larue J., Barreau A. (1983), "Process for producing cold and/or heat by means of an absorption cycle" US No. 4420946, 20.12.1983.

Rojey A., Cheron J. (1984)

- a. "Process for producing cold and/or heat by use of an absorption cycle with carbon dioxide as working fluid" US No. 4433554, 28.02.1984.
- b. "Process for cold and/or heat production with use of carbon dioxide and a condensable fluid" US No. 4448031, 15.05.1984.

Rojey A., Bonifay R., Cariou J. P. (1985), "Process for producing cold and/or heat by means of an absorption cycle comprising at least two absorption steps" US No. 4532773, 06.08.1985.

Schaber K. (2005), „Arbeitsstoffgemische mit ionischen Flüssigkeiten für Absorptionswärmepumpen und Absorptionskältemaschinen“, Projektantrag, Deutsche Bundesstiftung Umwelt, 2005.

Schaefer L., (2000), "Single pressure absorption heat pump analysis", Dissertation, Georgia Institute of Technology, Atlanta, Georgia, USA.

Seiler M., Schwab P., Ziegler F. (2008), „Sorption systems using ionic liquids“, International sorption heat pump conference 2008, 23-26 September, Seoul, South Korea.

Sherwood T. K., Hills W. (1944), "Refrigeration" US No. 2354884, 01.08.1944.

Sorensen J. M., Arlt W. (1979), "Liquid-Liquid Equilibrium Data Collection. Binary Systems. Tables, Diagrams and Model Parameters.", DECHEMA, Frankfurt/Main, Deutschland.

Speckhardt H., Gugau M. (2005), „Korrosion und Korrosionsschutz von Metallen“ in „Dubbel - Taschenbuch für den Maschinenbau“, Berlin Heidelberg, Springer-Verlag.

Steu S., Salavera D., Bruno J.C., Coronas A, (2009), „A Basis for the Development of New Ammonia-Water-Sodium Hydroxide Absorption Chillers“, International Journal of Refrigeration XXX (2009), I-II.

VDI-Wärmeatlas (2006), "Berechnungsblätter für den Wärmeübergang", Berlin Heidelberg New York, Springer-Verlag, ISBN-10: 3-540-25504-4.

Wilding W.V., Neil F.G., Wilson C.W. (1996), "Phase Equilibrium Measurements on Nine Binary Mixtures", Journal for Chemical and Engineering Data, Vol. 41, No.6 (1996), s. 1239-1251.



## 7 ANHANG

### 7.1 Wissenschaftliche Publikationen im Rahmen von InnovAP

Ganster S. (2009), „Simulation eines Ammoniak/Wasser Absorptions-Wärmepumpenprozesses mit Zusatz von NaOH“, Diplomarbeit am Institut für Wärmetechnik – TU Graz

Kalkgruber J. (2009), „Aufbau und Inbetriebnahme einer Absorptionswärmepumpe zur Untersuchung von Ammoniak-Wasser-Natriumhydroxid Gemischen“, Diplomarbeit am Institut für Wärmetechnik – TU Graz

Kotenko O., Moser. H., Rieberer R. (2009), “Feasibility study of alternative absorption heat pump processes”, Proceedings of the 3rd International Conference Solar Air-Conditioning, OTTI, Palermo, Italien, 30.09-02.10.2009

Kotenko O., Moser. H., Rieberer R. (2009), „Untersuchung eines Absorptions-Wärmepumpen-Prozesses mit teilweise mischbaren Arbeitsstoffen“, Deutsche Kälte-Klima-Tagung 2009, DKV, Berlin, Deutschland, 18.11-20.11.2009

Kotenko O., Moser. H., Rieberer R. (2009), “Thermodynamic simulation of alternative absorption heat pumping processes using natural refrigerants”, Proceedings of the 9th IIR Gustav Lorentzen Conference 2010 "Natural refrigerants. Real Alternatives", Sydney, Australien, 12.04-14.04.2010

## 7.2 Chemische Vorgänge im Gemisch NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O + Zusätze

In Rahmen des Projektes „InnovAP“ wurden verschiedene Zusätze zum Gemisch NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O untersucht. Durch Beimischung dieser Zusätze erhofft man sich vor allem die Reinheit des Dampfes nach dem Austreiber zu erhöhen, um den Aufwand für Rektifikation und Dephlegmation verringern zu können. Diese kann man nach der Auswirkung auf die Siedetemperatur von NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O Stoffsystem in zwei Gruppen einteilen:

1. Siedetemperaturerhöhung (Gruppe LiBr, LiCl und LiNO<sub>3</sub>)
2. Siedetemperaturerniedrigung (Gruppe NaOH, KOH und LiOH)

Im Absorber stehen Ammoniakdampf und die wässrige Lösung in Kontakt. Dabei werden die gasförmigen NH<sub>3</sub>-Moleküle durch Anlagerung an Wassermoleküle unter Energieabgabe hydratisiert (Gl. 7-1).



Die Hydratation erfolgt auf Grund der elektrostatischen Kräfte zwischen den Wasser-Dipolen und den Ammoniak-Dipolen (Dipol-Dipol Bindung). Auch Wasserstoffbrücken sind beteiligt. Ein polares Molekül liegt dann vor, wenn es aus Atomen verschieden großer Elektronegativität aufgebaut ist, und wenn die Ladungsschwerpunkte der positiven und der negativen Ladungen nicht zusammenfallen. Die Molekülgeometrie von Wasser (H<sub>2</sub>O) und Ammoniak (NH<sub>3</sub>) sind in Abbildung 7-1 zu sehen. Nach dem Grundsatz „Ähnliches löst Ähnliches“ ist die Löslichkeit von gasförmigem Ammoniak in Wasser sehr hoch (Mortimer und Müller, 2007).

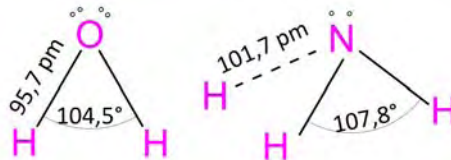


Abbildung 7-1: Molekülgeometrie links: H<sub>2</sub>O; rechts: NH<sub>3</sub>

### Gruppe LiBr, LiCl und LiNO<sub>3</sub> (Siedetemperaturerhöhung)

Betrachtet man nun, im Vergleich zur Hydratation von Ammoniak, die Auflösung eines Salzes wie LiCl in Wasser, so erkennt man einige Unterschiede. Salze sind chemische Verbindungen, die aus positiv geladenen Ionen, den so genannten Kationen, und negativ geladenen Ionen, den so genannten Anionen, aufgebaut sind. Zwischen diesen Ionen liegen ionische Bindungen vor.

In Abbildung 7-2 wird der Auflösungsprozess eines Ionenkristalls in Wasser schematisch dargestellt. Während die Ionen im Kristallinneren gleichmäßig aus allen Richtungen durch entgegengesetzt geladene Ionen angezogen werden, ist die elektrostatische Anziehung für die Ionen an der Kristalloberfläche unausgeglichen. Die Oberflächen-Ionen ziehen Wassermoleküle an und es entstehen Ion-Dipol Bindungen zwischen den positiv geladenen Li<sup>+</sup> Ionen und den negativen O- Rumpfen der Wassermoleküle, bzw. Cl<sup>-</sup> und H<sup>+</sup> Rumpfen. Die Ion-Dipol-Bindungen erlauben den Ionen sich aus dem Kristallverband zu befreien und in die Lösung zu driften. Die gelösten Ionen liegen nun in hydratisierter Form vor, dass heißt sie sind von einer Hülle aus Wasser-Molekülen umgeben (Mortimer und Müller, 2007).

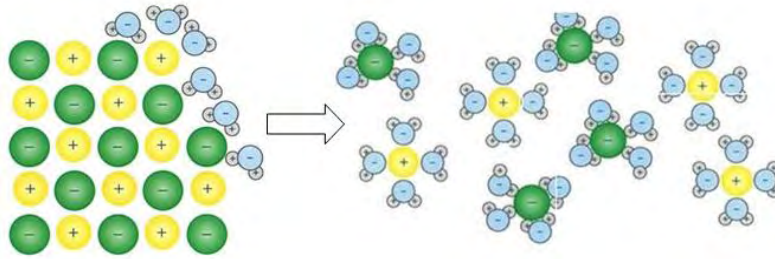


Abbildung 7-2: Auflösungsprozess eines Ionenkristalls in Wasser (Mortimer und Müller, 2007)

Je nachdem wie hoch nun die Konzentration des Salzes in der wässrigen Lösung ist, liegen die Ionen nun in einem mehr oder weniger hydratisierten Zustand vor. Dass bedeutet, dass bei hohen Salzkonzentrationen die Ionen kaum gesättigt sind und noch viele Wassermoleküle an sich binden könnten. Mischt man nun diese Lösung mit den unvollständig hydratisierten Ionen mit der Lösung, die gelöstes Ammoniak enthält, zusammen, so ergibt sich ein Konkurrenzkampf um die Wassermoleküle. Die gelösten Ionen möchten die Wassermoleküle der Ammoniaklösung an sich binden.

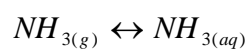
Da Ammoniak nur über eine Dipol-Dipol Bindung mit Wasser in Verbindung steht, entreißen die Ionen, durch die stärkeren Ion-Dipol Bindungen, dem Ammoniak das notwendige Wassermolekül. Dadurch liegt das Ammoniak nicht mehr solvatisiert, also ohne Verbindung mit einem Wassermolekül, in der Lösung vor. Da in dieser Form das Ammoniakmolekül gasförmig vorliegt, entweicht es aus der Lösung. Fazit: Durch die Beimischung von Salzen verringert sich die Löslichkeit von Ammoniak in Wasser.

Durch Beimischung von Salzen wie LiBr, LiCl oder LiNO<sub>3</sub> kann somit die Löslichkeit von Ammoniak in der Lösung reduziert werden. Diese Tatsache kann man sich vor allem beim Austreiber zu Nutze machen, wodurch eine höhere Konzentration an Ammoniak im NH<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O Dampfgemisch nach dem Austreiber erzielt werden kann. Für eine Absorptionwärmepumpe verringert sich dadurch der Aufwand für die Rektifikationskolonne und für den Dephlegmator.

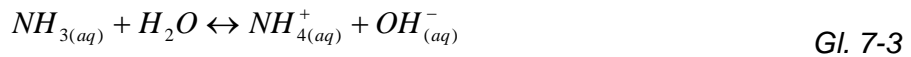
Um jedoch das volle Potential erzielen zu können, werden, auf Grund der Dampfdruckerniedrigung durch LiBr, LiCl oder LiNO<sub>3</sub>, höhere Austreibertemperaturen benötigt. Die höheren Austreibertemperaturen lassen sich auf die Zahl der gelösten Teilchen in der Lösung zurückführen und ist näher in einschlägiger Literatur, wie Mortimer und Müller (2007) oder Latscha und Klein (2007) beschrieben. Für Niedertemperaturwärmequellen ist die Beimischung von z.B. LiBr, LiCl und LiNO<sub>3</sub> somit wenig, wenn überhaupt, erfolgsversprechend. Anders sieht dies bei der Gruppe der Alkalihydroxide wie LiOH, KOH oder NaOH aus.

### **Gruppe NaOH, KOH und LiOH (Siedetemperaturniedrigung)**

Zu den Zugaben, die die Löslichkeit einer Substanz in Wasser erschweren, gehören unter anderem die Hydroxide der ersten Hauptgruppe wie NaOH, KOH und LiOH. Wie bereits erwähnt, liegt Ammoniak in Wasser in hydratisierter Form vor (Gl. 7-2). Ein geringer Teil des Ammoniaks geht mit Wasser unter Bildung von Ammoniumsalz (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) eine Reaktion ein (Gl. 7-3).



Gl. 7-2



Je nach Konzentration des gelösten Ammoniaks in Wasser stellt sich ein Gleichgewicht mit der zugehörigen Basenkonstante  $K_B = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$  ein (Mortimer und Müller, 2007). Die Basenkonstante für die in Gl. 7-3 beschriebene Reaktion ist folgendermaßen definiert:

$$K_B = \frac{c(OH^-) \cdot c(NH_4^+)}{c(NH_3)} \quad \text{Gl. 7-4}$$

$$pK_B = -\lg \frac{K_B}{\text{mol} \cdot L^{-1}} \quad \text{Gl. 7-5}$$

Da laut Gl. 7-3 die Stoffmengenkonzentration von  $c(OH^-) = c(NH_4^+)$  ist, kann mittels der Basenkonstante  $K_B$  und in Abhängigkeit des Ammoniakanteils die Stoffmengenkonzentration der  $OH^-$  Ionen berechnet werden. In Abbildung 7-3 ist der Verlauf des Ammoniumsalsz-Anteils über den pH Wert aufgetragen. Der pH- bzw. pOH-Wert ist definiert als der negative dekadische Logarithmus von  $c(H^+)$  bzw.  $c(OH^-)$ , wobei  $c$  die Stoffmengenkonzentration in mol/L ist. Der pOH-Wert einer schwachen Base berechnet sich nach Gl. 7-9.

$$pH = -\lg \frac{c(H^+)}{\text{mol} \cdot L^{-1}} \quad \text{Gl. 7-6}$$

$$pOH = -\lg \frac{c(OH^-)}{\text{mol} \cdot L^{-1}} \quad \text{Gl. 7-7}$$

$$pH + pOH = 14 \quad \text{Gl. 7-8}$$

$$pOH \approx \frac{1}{2} \left( pK_B - \lg \frac{c(NH_3)}{\text{mol} \cdot L^{-1}} \right) \quad \text{Gl. 7-9}$$

Man erkennt, dass bei höheren pH Werten der Anteil des Ammoniumsalszes zurückgeht. Ein hoher pH Wert ist somit gleichbedeutend mit einer hohen  $OH^-$  Stoffmengenkonzentration. Will man die  $NH_4^+$ -Ionen quantitativ in  $NH_3$  überführen, muss man durch Zusatz einer starken Base den pH-Wert auf 12 erhöhen. Da  $NH_3$  unter diesen Umständen flüchtig ist, treibt die stärkere Base die schwächere aus (Latscha und Klein, 2007).

Starke lösliche Basen sind KOH, NaOH oder LiOH. Durch Beigabe wird das Gleichgewicht nun zwischen Ammoniumsalsz und Ammoniak gestört. Das starke Hydroxid-Ion  $OH^-$ , welches von der starken Base stammt, nimmt dem  $NH_4^+$ -Ion ein  $H^+$ -Ion weg. Das übrig bleibende  $NH_3$  Molekül ist unbeweglicher als die kleinen Kationen wie  $Na^+$  und findet keine freien  $H_2O$  Moleküle mehr zur Hydratation (Brass et al., 2000). Es bildet sich somit gasförmiges  $NH_3$ . (Gl. 7-10 und Gl. 7-11) Zusätzlich können sich an den Kationen  $Na^+$ ,  $K^+$  oder  $Li^+$  noch weitere  $H_2O$  Moleküle binden.

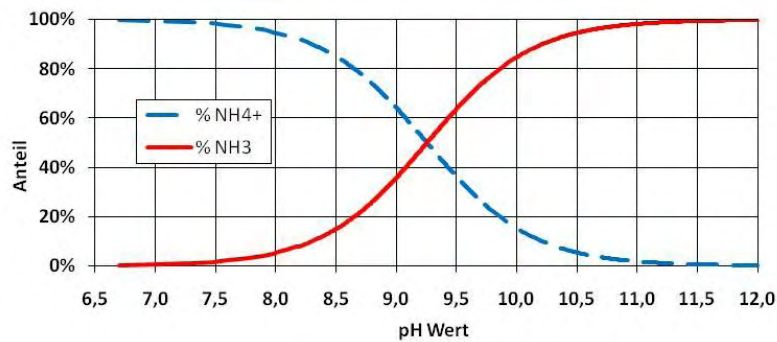
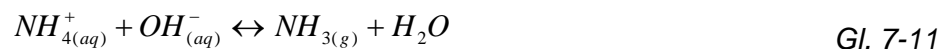


Abbildung 7-3:  $\text{NH}_3$  vs.  $\text{NH}_4^+$  in Abhängigkeit des pH-Wertes



Durch Beimischung von KOH, NaOH oder LiOH kann ebenso, wie bei LiCl, LiBr und  $\text{LiNO}_3$ , ein höherer Anteil von Ammoniakdampf nach dem Austreiber erzielt werden. Für eine Absorptionswärmepumpe verringert sich dadurch der Aufwand für die Rektifikationskolonne und für den Dephlegmator. Zusätzlich sinkt jedoch, in Bezug auf das binäre Gemisch  $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ , die Siedetemperatur des Dreistoffgemisches. Der Generator kann daher auf einem niederen Temperaturniveau betrieben werden. Dadurch eröffnen sich für die Absorptionswärmepumpe weitere Anwendungsgebiete. In Abbildung 7-4 sind exemplarisch die Siedelinien für drei verschiedene NaOH Konzentrationen dargestellt, die mit Hilfe von ASPEN Plus berechnet wurden.

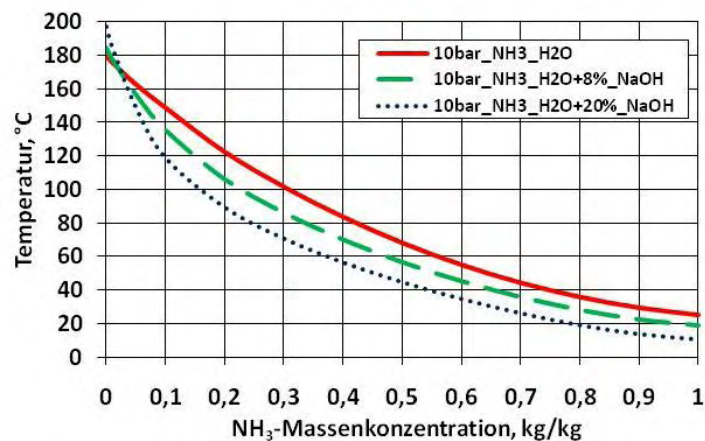


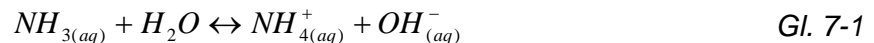
Abbildung 7-4: Vergleich der Siedelinien vom  $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$  Gemisch ohne, mit 8% und mit 20% Massenkonzentration von NaOH (salzfrei)

Neben den genannten Vorteilen entstehen aber auch wieder gewisse Nachteile. Da sich die Hydroxide nicht nur im Austreiber, sondern im gesamten Lösungsmittelkreis befinden, wird die Absorption von Ammoniakdampf im Absorber ebenso beeinflusst.

## 7.3 Möglichkeiten zur Bestimmung der NaOH Konzentration im Dreistoffgemisch

### pH-Wert Messung

Der pH-Wert nimmt mit steigender Stoffmengenkonzentration der OH-Ionen zu. Da es sich bei Ammoniak um eine schwache Base handelt, dissoziiert das Ammoniak nur zu einem gewissen Anteil zu  $NH_4^+$  und  $OH^-$  (Gl. 7-1). Im Gegenzug dazu handelt es sich bei Natronlauge um eine starke Base und löst sich daher vollständig in  $Na^+$  und  $OH^-$  Ionen auf (Gl. 7-2).



Es wird angenommen, dass die starke Base (NaOH) die schwache Base zurückdrängt und die für den pH- bzw. pOH-Wert relevante Stoffmengenkonzentration  $c(OH^-)$  nur mehr aus Gl. 7-2 resultiert. Der pH-Wert der starken Base entspricht genau der gelösten Stoffmenge NaOH in Wasser (Gl. 7-4).

$$pOH = -\lg \frac{c(OH^-)}{\text{mol} \cdot L^{-1}} \quad \text{Gl. 7-3}$$

$$pH + pOH = 14 \quad \text{Gl. 7-4}$$

Die Stoffmengenkonzentration berechnet sich nach Gl. 7-5:

$$c(OH^-) = \frac{n_{OH^-}}{V_{\text{Lösung}}} = \frac{m_{NaOH}}{M_{NaOH}} \cdot \frac{m_{\text{Lösung}}}{\rho_{\text{Lösung}}} \quad \text{Gl. 7-5}$$

V ..... Volumen [l]

$n$  ..... Stoffmenge [mol]

m ..... Masse [kg]

M ..... Molare Masse [g/mol]

$\rho$  ..... Dichte [ $\text{kg}/\text{m}^3$ ]

Die Molare Masse für NaOH beträgt 39,997 g/mol. Mit Hilfe der von Salavera (2005) veröffentlichten Stoffdaten und Regressionen der Daten für das Gemisch  $NH_3$ - $H_2O$ -NaOH konnte in Abhängigkeit von Druck, Temperatur,  $NH_3$  und NaOH Konzentrationen die Dichte der Lösung bestimmt werden und im Weiteren die Stoffmengenkonzentration der OH-Ionen. In Tabelle 7-1 sind die nach Gl. 7-3 bis Gl. 7-5 berechneten pH-Werte und Stoffmengenkonzentrationen für 8 verschiedene NaOH-Konzentrationen bei einer Temperatur  $t = 20^\circ\text{C}$ , einem Druck  $p = 18$  bar und einem  $NH_3/H_2O$  Verhältnis von 65/35% aufgelistet.

Es ist ersichtlich, dass sich der pH-Wert bei hohen NaOH Konzentrationen nur mehr unwesentlich ändert und dass sehr hohe pH-Werte von bis zu 14,62 erreicht werden. Um nun eine entsprechende Bestimmung der NaOH-Konzentration mittels pH-Messung im Niederdruckteil der Absorptionswärmepumpe realisieren zu können, wird ein Gerät benötigt, das einem Druck von bis zu 12 bar standhält, für einen Einsatz in Medien mit einem pH-

Wert von über 14 geeignet ist und zusätzlich im pH-Wertbereich von 13 und 14 eine sehr hohe Auflösung und Genauigkeit liefern kann. Es wurde eine Marktrecherche durchgeführt, jedoch konnte kein geeignetes Messinstrument für den pH-Wert gefunden werden. Aus diesem Grund wurde von der Messung des pH-Wertes abgesehen.

Tabelle 7-1: Dichte und pH-Werte unterschiedlicher  $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O-NaOH}$  Konzentrationen

NaOH-Konzentration, kg/kg	Dichte	Konzentration der OH-Ionen	pH-Wert
$w_{\text{NaOH}}$ , %	$\rho$ , kg/m <sup>3</sup>	$c(\text{OH}^-)$ , mol/l	-
0,01	988,77	0,002	11,39
0,5	988,82	0,123	13,09
1	988,87	0,245	13,39
2	1113,27	0,485	13,69
4	1113,50	0,951	13,98
8	1238,24	1,833	14,26
12	1238,70	2,652	14,42
20	1399,29	4,130	14,62

### Messung der elektrischen Leitfähigkeit

Eine weitere Möglichkeit zur Bestimmung von Konzentrationen stellt die Messung der elektrischen Leitfähigkeit dar. Die Leitfähigkeit einer Flüssigkeit ist ein Maß für Konzentration und Art der in ihr enthaltenen Ionen. Je höher die Konzentration der Ionen ist und je höher die Temperatur ist, umso höher ist ihre Leitfähigkeit. Für die Leitfähigkeitsmessung im Dreistoffsystem  $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O-NaOH}$  sind wieder die in Gl. 7-1 und Gl. 7-2 dargestellten Reaktionen relevant.

Durch die Anwesenheit von NaOH wird das Gleichgewicht zw.  $\text{NH}_3$  und  $\text{NH}_4^+$  vollständig auf die linke Seite verlagert. Es wird angenommen, dass für die Leitfähigkeit des Elektrolyten nur mehr die Ionen der Natronlauge  $\text{Na}^+$  und  $\text{OH}^-$  verantwortlich sind. Für erste Abschätzungen, ob sich die Leitfähigkeit zur Messung eignet, wurden die in der Literatur (Lide, 2007) veröffentlichten Daten von NaOH und KOH in  $\text{H}_2\text{O}$  betrachtet. Abbildung 7-5 zeigt die elektrische Leitfähigkeit bei einer Temperatur von 20°C für verschiedene Massenkonzentrationen von NaOH in  $\text{H}_2\text{O}$  bzw. KOH in  $\text{H}_2\text{O}$ . In einem Bereich von bis zu 5% NaOH zeigt sich ein annähernd linearer Verlauf.

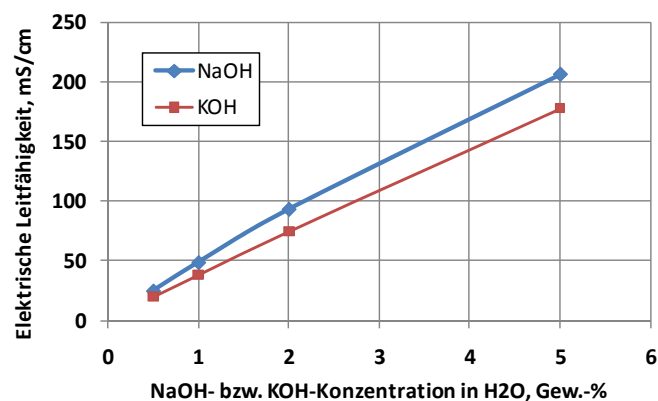


Abbildung 7-5: Elektrische Leitfähigkeit von NaOH und KOH in  $\text{H}_2\text{O}$  bei 20°C und unterschiedlichen Massenkonzentrationen (nach Lide, 2007)

Da die Leitfähigkeit aber wie bereits erläutert, auch von der Temperatur abhängt, wurde auch dieser Zusammenhang untersucht. Gilliam et al. (2007) veröffentlichte zahlreiche Regressionen zur Berechnung der Leitfähigkeit von KOH in H<sub>2</sub>O. In Abbildung 7-6 sind die Ergebnisse für KOH für verschiedene Temperaturen und unterschiedlichen Zusammensetzungen dargestellt. Für NaOH konnten nicht derart umfangreiche Daten gefunden werden. Es kann aber vermutet werden, dass sich NaOH ähnlich verhält.

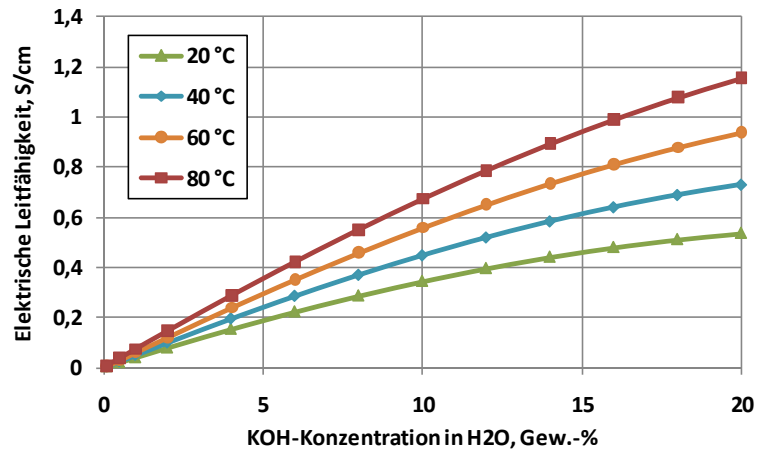


Abbildung 7-6: Elektrische Leitfähigkeit von KOH in H<sub>2</sub>O bei unterschiedlichen Temperaturen und Massenkonzentrationen (nach Gilliam et al., 2007)

Marktverfügbare induktive Leitfähigkeitssensoren können in einem Bereich von 0 bis 2000 mS/cm mit einer Abweichung von +/- 0,5% vom Messwert die elektrische Leitfähigkeit von Flüssigkeiten bestimmen. Sie sind daher prinzipiell zur Bestimmung der Massenkonzentration von NaOH geeignet. Aus diesem Grund wurde ein induktiver Leitfähigkeitssensor der Fa. Endress+Hauser (Indumax H CLS54) mit einem integrierten Pt1000-Temperaturfühler und ein entsprechender Messumformer (Liquisys M CLM 223) angeschafft. Der induktive Leitfähigkeitssensor wurde zwischen dem Füllstandsbehälter und der Membranpumpe installiert.

Um nun mit Hilfe der Leitfähigkeit die NaOH Konzentration bestimmen zu können, wurden zuerst einige Tests mit definierten NaOH Konzentrationen in H<sub>2</sub>O durchgeführt. Der Testaufbau ist in Abbildung 7-7 dargestellt. Der Behälter, der mit einer definierten Mischung halb gefüllt ist, befindet sich oberhalb der Membranpumpe in einem Kryostaten („Laudabecken“), der zur Einstellung der gewünschten Temperatur verwendet wird. Vom Behälter führen zwei Leitungen, von denen eine als Steigleitung ausgeführt ist. Dadurch ist sichergestellt, dass die Pumpe bzw. der Leitfähigkeitssensor nur Flüssigkeit ansaugt. Die Flüssigkeit strömt also über die Steigleitung, über die Leitfähigkeitssonde zur Pumpe und dann wieder zurück in den Behälter. Dadurch wird eine Zirkulation, die für die Leitfähigkeitsmessung notwendig ist, sichergestellt.

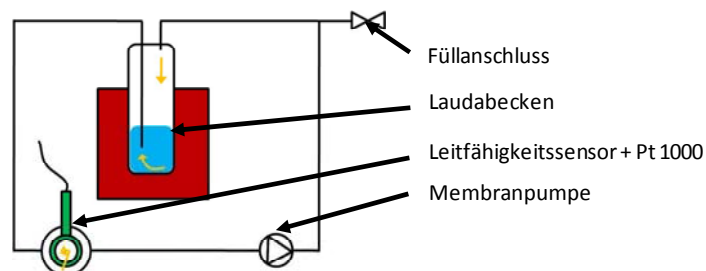


Abbildung 7-7: Testaufbau zur Bestimmung der Leitfähigkeit bei verschiedenen Konzentrationen von NaOH in H<sub>2</sub>O und NH<sub>3</sub>



Abbildung 7-8 zeigt die gemessene elektrische Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Temperatur bei verschiedenen NaOH Konzentrationen in H<sub>2</sub>O. Man erkennt, dass die Leitfähigkeit einer bestimmten Mischung beinahe linear von der Temperatur abhängt. Je höher die Temperaturen sind, umso größer fällt der Unterschied der Leitfähigkeit der verschiedenen Konzentrationen aus und umso genauer kann auch die NaOH Konzentration bestimmt werden. Es ist ersichtlich, dass sich bei einer Temperatur von ca. 25°C und einer NaOH-Konzentrationen von 16-20% Schwierigkeiten bei der Bestimmung ergeben, da kaum ein merklicher Unterschied der elektrischen Leitfähigkeit besteht.

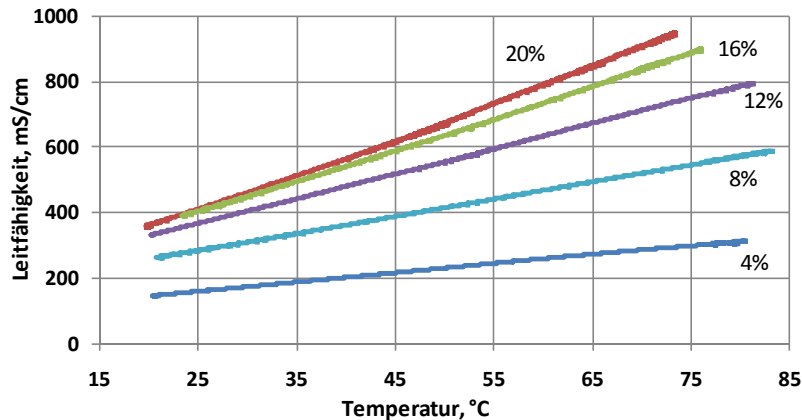


Abbildung 7-8: Testaufbau zur Bestimmung der Leitfähigkeit bei verschiedenen Konzentrationen von NaOH in H<sub>2</sub>O und NH<sub>3</sub>

Um die elektrische Leitfähigkeit ( $\kappa$ ) in Abhängigkeit der Konzentrationen bei verschiedenen Temperaturen darstellen zu können, wurden die in Abbildung 7-8 dargestellten gemessenen Werte durch ein Polynom 4. Grades regressiert. Die Parameter für die einzelnen Konzentrationen finden sich in Tabelle 7-2 wieder. Es ist zu erwähnen, dass sich hier die Konzentrationen auf eine salzfreie Basis beziehen.

$$k = A \cdot t^4 + B \cdot t^3 + C \cdot t^2 + D \cdot t + E \quad \text{Gl. 7-6}$$

$\kappa$ ..... elektrische Leitfähigkeit [mS/cm]

t ..... Temperatur [°C]

A, B, C, D, E ..... Konstanten, [-]

Tabelle 7-2: Konstanten zur Bestimmung der Leitfähigkeit von NaOH in H<sub>2</sub>O in Abhängigkeit der Temperatur bei verschiedenen NaOH Konzentrationen (Gl. 7-6)

	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>	<b>E</b>
20%	-1,8077E-05	3,3206E-03	-1,9008E-01	1,4432E+01	1,2450E+02
16%	-1,3901E-05	2,7420E-03	-1,7577E-01	1,3692E+01	1,3464E+02
12%	-1,3043E-05	2,4841E-03	-1,6242E-01	1,1861E+01	1,3932E+02
8%	1,5961E-06	-4,2686E-04	3,9599E-02	3,7491E+00	1,7233E+02
4%	-1,9896E-06	3,0863E-04	-1,7854E-02	3,3167E+00	8,4101E+01

In Abbildung 7-9 ist die Leitfähigkeit über der NaOH-Konzentration bei verschiedenen Temperaturen dargestellt.

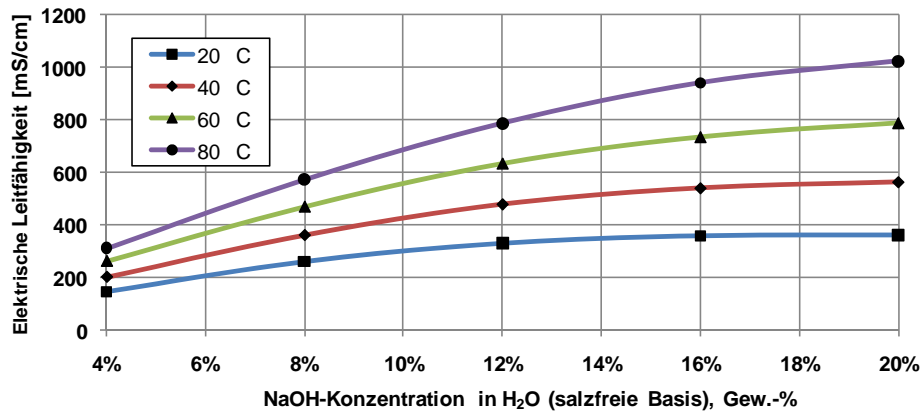


Abbildung 7-9: Gemessene elektrische Leitfähigkeit von NaOH in H<sub>2</sub>O in Abhängigkeit der Konzentration für verschiedene Temperaturen

Vergleicht man nun die von Lide (2007) veröffentlichten Werte mit den eigenen Messungen, so ergibt sich eine mäßige Übereinstimmung. Bei einer NaOH Konzentration von 5,26% (salzfreie Basis) und einer Temperatur von 20°C ergeben die eigenen Messungen eine elektrische Leitfähigkeit von 186 mS/cm, während Lide einen Wert von 206 mS/cm angibt. Bei höheren Konzentrationen können keine Vergleiche gezogen werden, da keine Referenzwerte hierzu vorliegen. Der Einfluss des Druckes auf die elektrische Leitfähigkeit einer Flüssigkeit dürfte keine Rolle spielen, da sich die Dichte der wässrigen Lösung durch den Druck nicht ändert (vgl. Gl. 7-5).

Wie bereits erwähnt, ist die elektrische Leitfähigkeit proportional der Stoffmengenkonzentration der Ionen. Die Stoffmengenkonzentration berechnet sich wiederum nach Gl. 7-5. Daraus geht hervor, dass auch die Dichte der Lösung einen Einfluss hat. Fügt man dem Gemisch NaOH-H<sub>2</sub>O nun Ammoniak NH<sub>3</sub> bei, so ändert sich die Dichte der Lösung. Mit der Dichteänderung geht auch eine Änderung der Stoffmengenkonzentration der Ionen und der elektrischen Leitfähigkeit einher. Um festzustellen, wie groß dieser Einfluss nun ist, wurden weitere Tests unternommen. In Abbildung 7-10 sind die Kurven für die Leitfähigkeit von verschiedenen NaOH Konzentration einmal mit und einmal ohne Ammoniakzugabe dargestellt. Es ist ersichtlich, dass sich durch Beigabe von Ammoniak eine wesentliche Abweichung in Bezug zur wässrigen Lösung ergibt. Es ist daher nicht möglich, die NaOH Konzentration direkt über die Leitfähigkeit und Temperatur, unabhängig vom Verhältnis von Ammoniak zu Wasser, zu bestimmen.

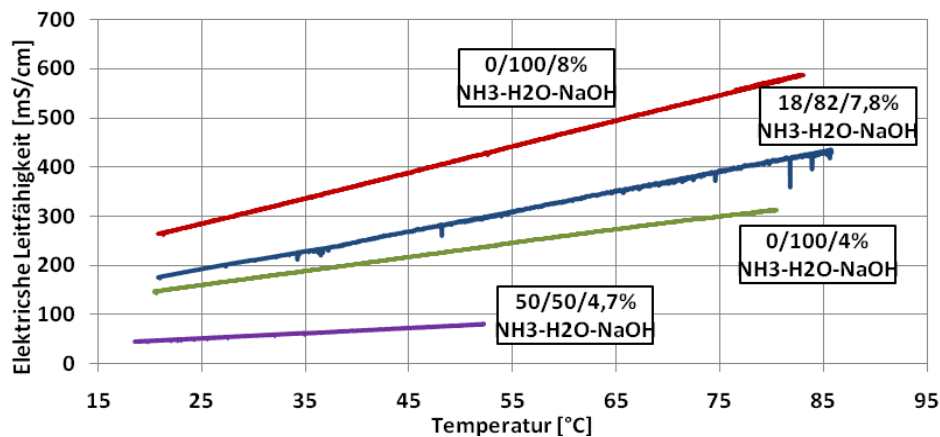


Abbildung 7-10: Gemessene elektrische Leitfähigkeit von NaOH in H<sub>2</sub>O in Abhängigkeit der Konzentration für verschiedene Temperaturen

Unter der Annahme eines thermodynamischen Gleichgewichtes und unter Einbeziehung von Druck, Temperatur und Leitfähigkeit, ist es eventuell möglich, die einzelnen Konzentrationen zu bestimmen. Aus diesem Grund sollen in Zukunft noch zahlreiche Messungen bei unterschiedlichen Konzentrationen von Ammoniak und Natronlauge durchgeführt werden.