
Aufbau und Inbetriebnahme einer Absorptionswärmepumpe zur Untersuchung von Ammoniak-Wasser-Natriumhydroxid Gemischen

von

Joachim Kalkgruber

als Diplomarbeit der Kommission zur Abhaltung der dritten
Diplomprüfung

der Studienrichtung Wirtschaftsingenieurwesen Maschinenbau an der
Technischen Universität Graz

über das Institut für Wärmetechnik vorgelegt.

Betreuer:

Ao.Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. René Rieberer

Dipl.-Ing. Dr.techn. Harald Moser

Graz, im Dezember 2009

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen/Hilfsmittel nicht benutzt, und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Graz, am

.....

Joachim Kalkgruber

KURZFASSUNG

Titel: Aufbau und Inbetriebnahme einer Absorptionswärmepumpe zur Untersuchung von Ammoniak-Wasser-Natriumhydroxid Gemischen

Autor: Joachim Kalkgruber

1. Stichwort: Thermisch angetriebene Wärmepumpe
2. Stichwort: $\text{NH}_3 - \text{H}_2\text{O} - \text{NaOH}$
3. Stichwort: Korrosion

Im Rahmen der Diplomarbeit wurde eine Ammoniak-Wasser Absorptionswärmepumpe zur Untersuchung von "Zusätzen" aufgebaut. Zu den möglichen Zusätzen gehören unter anderem NaOH oder KOH. Aus Simulationsrechnungen kann geschlossen werden, dass durch Beigabe von NaOH der Rektifikationsaufwand sinkt, während die Effizienz der Absorptionswärmepumpe steigt.

Durch die Beigabe von NaOH ist aber mit einem erhöhten Korrosionsangriff zu rechnen. Um die Korrosionserscheinungen besser abschätzen zu können, wurden eigene praktische Korrosionsuntersuchungen mit einem Behälter aus 1.4401-Stahl und dem Dreistoffsystem $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O-NaOH}$ durchgeführt. Es zeigte sich, dass in einem Zeitraum von 7 Wochen, bei einer Temperatur von 160°C und einer Konzentration von 20% NaOH (salzfreie Basis) Spannungsrisskorrosion auftreten kann. Maßnahmen zum Korrosionsschutz, wie z.B. durch Opferanoden, sind somit notwendig.

Zur Bestimmung der Konzentrationen von NaOH in der reichen Lösung wurde die Messung mit Hilfe des pH-Wertes und der elektrischen Leitfähigkeit untersucht. Während sich die Bestimmung mittels pH-Wert voraussichtlich nicht eignet, müssen zur Bestimmung der Konzentration mittels elektrischer Leitfähigkeit noch weitere Untersuchungen angestellt werden.

Für die Analyse der Auswirkungen von Zusätzen auf das System wurde ein einstufiger Absorptionswärmepumpen-Kreislauf mit einem Lösungswärmetauscher realisiert. Absorber und Verdampfer wurden als Fallfilmapparate mit eingebauten Schaugläsern ausgeführt, um einen möglichen Einfluss von NaOH visuell beobachten zu können.

Die Anlage konnte erfolgreich mit $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ in Betrieb genommen werden. Alle Komponenten funktionieren ordnungsgemäß. Die Absorptionswärmepumpe wird im Weiteren nun für umfangreiche Versuche mit $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ bzw. $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O-NaOH}$ verwendet.

ABSTRACT

Title: Construction and start-up of an absorption heat pump for tests with Ammonia-Water and Sodium hydroxide

Author: Joachim Kalkgruber

1st keyword: Thermally driven heat pump

2nd keyword: $\text{NH}_3 - \text{H}_2\text{O} - \text{NaOH}$

3rd keyword: Corrosion

Within the framework of the diploma thesis an absorption heat pump test rig was constructed for investigations on ammonia-water solutions plus additives. Possible additives can be NaOH or KOH. With reference to earlier simulations it can be concluded that the effort for rectification decreases and the efficiency of the absorption heat pump increases if NaOH is added.

Due to the presence of NaOH a different corrosion behavior can be expected. For a better understanding of the corrosion rate, some practical corrosion tests with the ternary system $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O-NaOH}$ in vessels made of 1.4401-steel were done. It can be concluded that within 7 weeks, at a temperature of 160°C and a concentration of 20% NaOH (salt free base) stress corrosion cracking can occur. Measures against corrosion like installation of sacrificial anodes should be taken into account.

To determinate the concentration of NaOH in the rich solution some measurement methods, like pH-value or electrical conductivity, were investigated. It can be concluded that the measurement of the pH-value probably does not lead to success, whereas more investigations for the determination by means of the electrical conductivity are necessary.

The absorption heat pump was realized as single stage cycle with integrated solution heat exchanger. Absorber and evaporator were designed as falling film apparatuses with integrated inspection glasses to observe possible influences of NaOH.

The test rig was put successfully into operation with $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ and all components worked properly. In future time the absorption heat pump will be used for extensive investigations on $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ and $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O-NaOH}$ mixtures.

VORWORT

Diese Diplomarbeit wurde am Institut für Wärmetechnik an der Technischen Universität Graz im Rahmen des Projektes „InnovAP“ durchgeführt. Das Projekt „InnovAP“ wird im Rahmen der Programmlinie „Energiesysteme der Zukunft“ durchgeführt. Diese Programmlinie wird im Auftrag des Bundesministeriums für Verkehr, Innovation und Technologie durch die Forschungsförderungsgesellschaft abgewickelt.

An dieser Stelle möchte ich mich bei meinem Betreuer, Herrn Dipl.-Ing. Dr.techn. Harald Moser, besonders bedanken. Seine fachliche Unterstützung hat sehr zum erfolgreichen Abschluss dieser Arbeit beigetragen. Weiters bedanke ich mich auch bei Herrn Mag. Oleksandr Kotenko, der mir immer hilfreich zur Seite stand. Ein weiterer Dank gilt Herrn Ao.Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. René Rieberer, der diese Arbeit ermöglicht hat. Dankend erwähnen möchte ich auch die Mitarbeiter der Institutswerkstatt, die mir beim Aufbau der Versuchsanlage ständig mit Rat und Tat zur Seite gestanden sind.

Ein großes Dankeschön gilt auch meinen Eltern Johann und Elfriede, die mich in all meinem Tun immer unterstützt haben und mir die Möglichkeit gaben dieses Studium zu absolvieren. Auch meinen beiden Geschwistern Michaela und Matthias möchte ich auf diesem Weg sehr herzlich danken.

Ein weiteres Dankeschön möchte ich meinen Freunden und Studienkollegen, mit denen ich viele schöne Momente während meiner Studienzeit erleben durfte, aussprechen.

Graz, Dezember 2009

Joachim Kalkgruber

INHALTSVERZEICHNIS

1	EINLEITUNG	1
2	GRUNDLAGEN	3
2.1	KOMPRESSION VS. ABSORPTIONSWÄRMEPUMPE	3
2.2	STOFFPAAR AMMONIAK – WASSER	4
2.3	ABSORPTION/ADSORPTION	5
2.4	WÄRMETÖNUNG	5
2.5	DESORPTION	6
2.6	REKTIFIKATION & DEPHLEGMATION	6
2.7	NH ₃ -H ₂ O ABSORPTIONSWÄRMEPUMPENPROZESS IM LÖSUNGSFELD	7
2.8	WÄRMEVERHÄLTNISSE	9
2.9	ZUSÄTZE ZU NH ₃ -H ₂ O STOFFGEMISCHEN	11
2.9.1	GRUPPE LIBR, LiCl UND LiNO ₃	11
2.9.2	GRUPPE LiOH, KOH UND NaOH	13
3	KORROSION	16
3.1	ELEKTROCHEMISCHE GRUNDLAGEN	16
3.2	LOCHFRAßKORROSION	22
3.3	SPANNUNGSRISSKORROSION (SPRK)	22
3.4	KORROSIONSUNTERSUCHUNGEN AM DREISTOFFGEMISCH NH ₃ -H ₂ O-NAOH	25
4	AUFBAU DES TESTSTANDES	31
4.1	REALISIERTE PROZESSFÜHRUNG	31
4.2	REGELUNG DER PROZESSGRÖßEN	32
4.2.1	REGELUNG DER KONZENTRATION DER ARMEN LÖSUNG	33
4.2.2	REGELUNG DER KONZENTRATION DES KÄLTEMITTELS	33
4.2.3	REGELUNG DES KÄLTEMITTELMASSENSTROMS	33
4.2.4	REGELUNG DES LÖSUNGSMITTELMASSENSTROMS	34
4.3	KOMPONENTEN	34
4.3.1	VERDAMPFER (EVA)	34
4.3.2	ABSORBER (ABS)	37
4.3.3	LÖSUNGSMITTELPUMPE	39
4.3.4	WÄRMETAUSCHER (SHX/GEN/CON)	40
4.3.5	REKTIFIKATIONSKOLONNE UND DEPHLEGMATOR (REC/DEP)	41
4.3.6	KÄLTEMITTELDROSSEL (RTH)	43
4.3.7	LÖSUNGSMITTELDROSSEL (STH)	43
4.3.8	KÄLTEMITTEL-, LÖSUNGSMITTELBEHÄLTER (RAC/SAC)	43
4.3.9	INFRASTRUKTUR – EXTERNE KREISLÄUFE	44

4.4	AUFBAU DES PROTOTYPS.....	44
5	MESSTECHNIK UND REGELUNG	47
5.1	ÜBERBLICK DER INSTALLIERTEN MESSTECHNIK.....	47
5.2	BESTIMMUNG DES VOLUMENFLUSSES DER REICHEN LÖSUNG.....	49
5.3	BESTIMMUNG DES VOLUMENFLUSSES DER ARMEN LÖSUNG.....	51
5.4	MÖGLICHKEITEN ZUR BESTIMMUNG DER NAOH KONZENTRATION IM DREISTOFFGEMISCH.....	52
5.4.1	PH-WERT MESSUNG.....	53
5.4.2	MESSUNG DER LEITFÄHIGKEIT.....	54
6	INBETRIEBNAHME	59
6.1	VERBINDUNGSLEITUNG ABSORBER - FÜLLSTANDBEHÄLTER.....	59
6.2	REGELUNG LÖSUNGSMITTELPUMPE – PEGEL IM FÜLLSTANDBEHÄLTER.....	59
6.3	MASSENSTRÖME - LÖSUNGSMITTELDROSSEL.....	60
6.4	ÜBERHITZUNG VERDAMPFER – NIEDERDRUCK.....	62
6.5	DIE KOMPONENTEN DER AWP BEI STATIONÄREM BETRIEB.....	63
6.5.1	MASSENSTRÖME UND WÄRMELEISTUNGEN.....	63
6.5.2	VERDAMPFER.....	65
6.5.3	KONDENSATOR.....	66
6.5.4	ABSORBER.....	66
6.5.5	GENERATOR UND DEPHLEGMATOR.....	67
6.5.6	LÖSUNGSWÄRMETAUSCHER.....	68
7	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	69
7.1	KORROSION.....	69
7.2	AUFBAU DES SYSTEMTESTSTANDES.....	70
7.3	MESSTECHNIK UND REGELUNG.....	71
7.4	INBETRIEBNAHME.....	71
7.5	AUSBLICK.....	72
	LITERATURVERZEICHNIS	74
	ABBILDUNGSVERZEICHNIS	77
	TABELLENVERZEICHNIS	80
	ANHANG A	81
	ANHANG B	83

NOMENKLATUR

Abkürzungen:

ABS	Absorber	Absorber
AWP		Absorptionswärmepumpe
CON	Condenser	Kondensator
DEP	Dephlegmator	Dephlegmator
EVA	Evaporator	Verdampfer
GAX	Generator Absorber Heat Exchanger	Generator Absorber Wärmtauscher
GEN	Generator	Austreiber
GWP	Global Warming Potential	Treibhauspotential
PID	Proportional–Integral–Derivative	Proportional-Integral-Differential
PUMP	Solution pump	Lösungsmittelpumpe
ODP	Ozone Depletion Potential	Ozonabbaupotential
RAC	Refrigerant accumulator	Kältemittelsammler
REC	Rectification column	Rektifikationskolonne
RTH	Refrigerant throttle	Kältemitteldrossel
SAC	Solution accumulator	Lösungsmittelsammler
SHX	Solution heat exchanger	Lösungsmittelwärmetauscher
SpRK		Spannungsrissskorrosion
STH	Solution throttle	Lösungsdrossel

Formelzeichen:

α	Wärmeübergangszahl	W/m ² K
c	Stoffmengenkonzentration	mol/L
COP	Coefficient of Performance	
d	Durchmesser	m
$\Delta\xi$	Entgasungsbreite	-
c_p	Spezifische Wärmekapazität	kJ/kg K
E	Potential	V
f	Lösungsumlauf	-
H	Höhe	m
h	Spezifische Enthalpie	kJ/kg
i	Stromstärke	mA
j	Stromdichte	mA/cm ²
κ	Electrical conductivity	mS/cm
K	Gleichgewichtskonstante	-
λ	Wärmeleitzahl	W/mK
L	Wärmetönung	kJ/kg
l	Lösungswärme	kJ/kg
\dot{m}	Massenstrom	kg/s
P	Mechanische oder elektrische Leistung	kW
p	Druck	bar
pH	pH Wert (Stoffmengenkonzentration H ⁺)	-
pK	Negativ dekadischer Logarithmus von K	-
pOH	pOH Wert (Stoffmengenkonzentration OH ⁻)	-
Q	Wärmeenergie	kJ
\dot{Q}	Wärmeleistung	kW
r	spezifische Verdampfungsenthalpie	kJ/kg
ρ	Dichte	kg/m ³
t	Temperatur	°C

T	Temperatur	K
U	Spannung	V
UA	Produkt aus Wärmedurchgangszahl und Wärmeübertragungsfläche	kW/K
\dot{V}	Volumenstrom	l/h
w	Massenprozent	%
W	Arbeit	kJ
ξ	Ammoniakkonzentration	-

Indizes:

A	Anode	Anode
B	Base	Base
brn	Cold water (brine)	Kaltwasser (Sole)
diff	Difference	Unterschied
HP	High pressure level	Hochdruckniveau
in	Inlet	Eintritt
K	Cathode	Kathode
l	Liquid	Flüssigphase
LP	Low pressure level	Niederdruckniveau
m	Arithmetic mean value	Arithmetischer Mittelwert
out	Outlet	Austritt
pso	Poor solution	Arme Lösung
Q	Heat	Wärme
ref	Refrigerant	Kältemittel
rso	Rich solution	Reiche Lösung
S	Saturation	Siedezustand
snk	Sink water	Kühlwasser
sol	Solution	Lösung
src	Source water	Heizwasser

1 EINLEITUNG

Die Welt steht kurz vor einem Umbruch. Schlagwörter wie Klimawandel, Erderwärmung, Krieg ums Öl, Peak Oil und überhöhter CO₂ Ausstoß sind in den Köpfen der Menschen fest verankert. All diese Begriffe haben eines gemeinsam, nämlich den Kampf um billige Energie. Die daraus entstehenden Konflikte werden mit zunehmender Verknappung der fossilen Brennstoffe jedoch nicht weniger, sondern gefährden gravierend eine sichere Zukunft. Das Ziel muss also sein Energie einzusparen, die Effizienz zu steigern und die Nutzung alternativer, regionaler Energiequellen zu verbessern.

Wärmepumpen könnten einen Teil dazu beitragen. Sie nehmen Wärme auf niedrigem Temperaturniveau auf und heben durch Zufuhr von technischer Arbeit die Wärme auf ein höheres Temperaturniveau. Damit kann freie Umweltwärme aus Luft, Erdreich oder Grundwasser von einem niederen Temperaturniveau auf ein nutzbares Temperaturniveau gehoben werden. Je nach Anwendungsfall kann diese Wärme z.B. zur Gebäudebeheizung oder zur Warmwasserbereitung verwendet werden. Zusätzlich kann eine Wärmepumpe aber auch zum Kühlen eingesetzt werden, indem der Wärmeentzug auf niederem Temperaturniveau genutzt wird.

Herkömmliche Kompression-Wärmepumpen sind trotz aller Vorteile jedoch nicht gänzlich unumstritten. Stein des Anstoßes ist die Verwendung von exergetisch wertvollem Strom zum Antrieb eines Kompressors. Vor allem an kalten Tagen erzeugen elektrisch betriebene Wärmepumpen zur Hebung des Temperaturniveaus Spitzenlasten im Stromnetz. Das gleiche Problem entsteht auch an heißen Tagen bei Kühlbetrieb. Die Konsequenzen sind exorbitante Preisspitzen an den Strombörsen und eine merkliche Schwächung der Versorgungssicherheit, wie in den letzten Jahren vermehrte Blackouts in Kalifornien und Italien untermauern. Durch den Stromverbrauch der Kompressions-Wärmepumpe verschlechtert sich auch die Ökobilanz auf Grund der „indirekten“ CO₂-Emissionen.

Im Unterschied dazu, werden bei thermisch angetriebenen Wärmepumpen, wie zum Beispiel bei einer Absorptionswärmepumpe, „thermische Verdichter“ eingesetzt. Der Strombedarf ist dafür sehr gering, da der Großteil der nötigen Antriebsenergie Wärme auf höherem Temperaturniveau ist. Stammt diese Wärme nun aus Sonnenenergie, Biomasse oder Abwärme, werden Sorptionswärmepumpen nahezu CO₂-neutral bzw. CO₂-frei betrieben.

Während bereits im großen Leistungsbereich der Einsatz von Absorptionswärmepumpen mehr oder weniger Standard ist, konnten sich Absorptionswärmepumpen kleiner Leistung wegen schlechter Effizienz und/oder hohen Investitionskosten bisher noch nicht am Markt durchsetzen. Im Rahmen des Forschungsprojektes „InnovAP“ werden am Institut für Wärmetechnik an der TU Graz verschiedene innovative Wärmepumpkonzepte und Mehrstoffsysteme auf deren technische und wirtschaftliche Umsetzbarkeit untersucht. Eine mögliche Effizienzsteigerung der Absorptionswärmepumpe erhofft man sich durch Beifügung von Zusatzstoffen zu den bisherigen binären Systemen. Erste Simulationen ergaben bei einer konventionellen NH₃-H₂O Absorptionswärmepumpe durch Zugabe von 20% NaOH eine Verbesserung des COP_C um bis zu 23,7% (Ganster, 2009).

Da die Simulationsergebnisse mit Unsicherheiten behaftet sind, wurde im Rahmen dieser Diplomarbeit ein Teststand zur Untersuchung des Gemisches NH₃-H₂O-NaOH aufgebaut. Durch erste Messungen mit dem binären Stoffpaar NH₃-H₂O wird es in Zukunft möglich sein, die Wirkung der Zugabe von Hydroxiden wie NaOH oder KOH zu verifizieren. Daraus können anschließend Aussagen über die technische Umsetzbarkeit dieses Prozesses und den damit verbundenen technischen und wirtschaftlichen Änderungen gewonnen werden.

Die Diplomarbeit unterteilt sich in folgende Abschnitte:

Kapitel 2 erklärt zuerst einige Grundbegriffe der Sorptionstechnik, um dann die Funktionsweise der Absorptionswärmepumpe an Hand des binären Stoffgemisches Ammoniak-Wasser zu demonstrieren. Anschließend wird versucht, die Wirkung der Zugabe von Hydroxiden und Salzen zu klären. Am Ende dieses Kapitels erfolgt ein Überblick über aktuelle Forschungsergebnisse von Mehrstoffgemischen.

Kapitel 3 geht auf die Problematik der Korrosion von Metallen in Anwesenheit von gelösten Salzen und Alkalihydroxide ein. Neben der elektrochemischen Korrosion und dem Lochfrass wird auch die problematische Spannungsrisskorrosion behandelt. Auch die Ergebnisse eigens durchgeführte Korrosionsversuche werden präsentiert.

Kapitel 4 beschreibt den realisierten AWP-Kreislauf, die Regelung der Prozessgrößen, sowie die einzelnen Komponenten des Teststandes. Im Weiteren wird auch auf die benötigte Infrastruktur, wie z.B. die externen Wärmequellen bzw. -senken eingegangen.

Kapitel 5 beschäftigt sich mit der Messtechnik. Neben der Positionierung einzelner Temperatursensoren und Drucktransmitter werden auch gemessene Druckverlust-Kurven gezeigt, die zur Durchflussbestimmung herangezogen werden. Weiters werden verschiedene Methoden zur Bestimmung der einzelnen Konzentrationen des Stoffgemisches $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ - NaOH diskutiert.

Kapitel 6 präsentiert die ersten Messergebnisse der Inbetriebnahme mit dem binären Stoffpaar $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$. Auch auf Probleme, die bei der Inbetriebnahme entstanden sind, und deren Lösung wird eingegangen.

Kapitel 7 fasst die erzielten Ergebnisse zusammen und diskutiert mögliche weitere Schritte.

2 GRUNDLAGEN

In diesem Kapitel werden zuerst die Kompressions- und die Absorptionswärmepumpe kurz gegenübergestellt. Danach werden an Hand einer einfachen $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ Absorptionswärmepumpe einige Grundbegriffe erklärt. Anschließend erfolgt ein Überblick über aktuelle Forschungsergebnisse, vor allem in Hinblick auf die Beimischung von Zusatzstoffen zu dem konventionellen binären $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ Absorptions-Stoffpaar.

2.1 Kompression vs. Absorptionswärmepumpe

Eine genaue Funktionsweise der Wärmepumpe wird hier nicht näher erörtert, sondern auf einschlägige Literatur verwiesen. In diesem Kapitel soll vor allem der Übergang von der Kompressions- zur Absorptionswärmepumpe hin erklärt werden.

Unter Wärmepumpenprozess versteht man alle Prozesse, mit deren Hilfe der natürliche Wärmefluss von einem höheren zu einem tieferen Temperaturniveau durch Zufuhr von höherwertiger Energie umgekehrt wird. Diese höherwertige Energie kann mechanische, elektrische oder thermische Energie sein. Im Fall von Kompressionswärmepumpen handelt es sich dabei um mechanische bzw. elektrische Energie. Bei einer Absorptionswärmepumpe wird anstelle des mechanischen Verdichters ein so genannter „thermischer Verdichter“ eingesetzt. Der „thermische Verdichter“ ist ein Lösungs-Kreislauf, der wiederum aus mehreren Komponenten besteht, nämlich zumindest aus einem Absorber, einer Lösungspumpe, einem Generator (Austreiber) und einer Lösungsdrossel. In Abbildung 2-1 sind die Kompressionswärmepumpe (links) und die Absorptionswärmepumpe (rechts) schematisch gegenübergestellt.

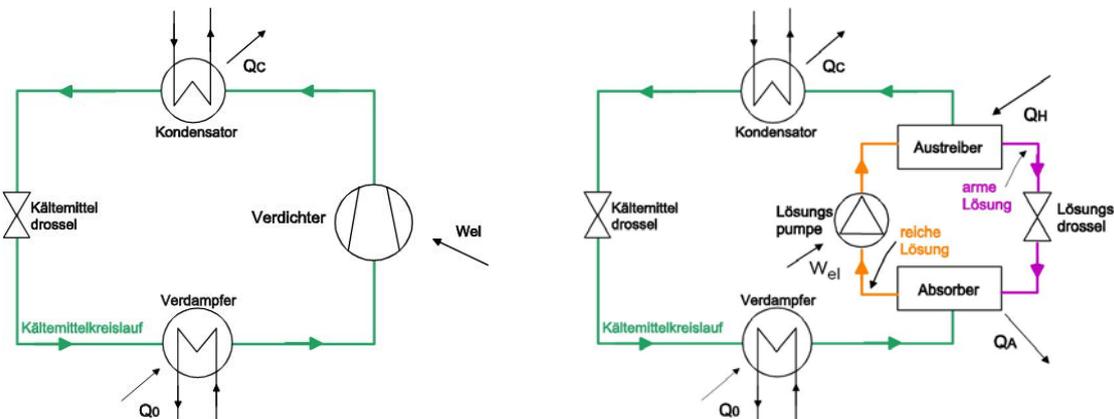


Abbildung 2-1: Schematische Darstellung: li.: Kompressionswärmepumpe; re.: AWP (Moser, 2008)

Im Vergleich zur Kompressionswärmepumpe, bei der der Kältemitteldampf aus dem Verdampfer in den Verdichter eintritt, strömt bei der Absorptionswärmepumpe der Dampf in den Absorber. Dort wird der Kältemitteldampf mit einem zusätzlich vorhandenen Lösungsmittel gemischt und von diesem absorbiert. Dabei wird Wärme auf mittlerem Temperaturniveau an das Kühlwasser abgegeben (Q_A). Die dadurch entstandene „reiche Lösung“ – eine homogene Mischung aus Lösungsmittel und einem hohen Anteil von Kältemittel – wird durch die Lösungspumpe auf das höhere Druckniveau gepumpt (W_{el}) und gelangt anschließend in den Generator.

Auf hohem Druckniveau wird nun im Generator das Kältemittel wieder aus dem Lösungsmittel durch Wärmezufuhr auf hohem Temperaturniveau ausgetrieben (Q_H). Nach dem Generator gelangt das Kältemittel in den Kondensator, wobei der Kälteprozess dem der Kompressionswärmepumpe gleicht. Die am Ende der Austreibung übrig bleibende „arme

Lösung“ wird über die Lösungsdrossel wieder auf das niedrigere Druckniveau und zurück in den Absorber geführt.

2.2 Stoffpaar Ammoniak – Wasser

In der Absorptionskältetechnik haben sich bis heute nur zwei Stoffpaare bewährt: Wasser/Lithiumbromid und Ammoniak/Wasser. Im Falle des Stoffpaares Wasser/Lithiumbromid, fungiert das Wasser als Kältemittel und ist somit nur für einen Temperaturbereich über 0°C geeignet. Als Alternative bietet sich das Stoffpaar Ammoniak – Wasser an, das einen Betrieb bis etwa -70°C ermöglicht.

Ammoniak (R717) zählt zu den am Besten untersuchten und meistproduzierten Chemikalien unserer Zeit. Bereits im Jahre 1860 wurde es, in Kombination mit Wasser als Lösungsmittel, von Ferdinand Carré in einer Absorptions-Kältemaschine eingesetzt. 1867 wurde Ammoniak von Linde als Kältemittel für Kaltdampf-Kältemaschinen eingeführt, so dass auf die Verwendung von, zu dieser Zeit, üblichen hochexplosiven Stoffen verzichtet werden konnte.

In der heutigen Zeit beruht der Einsatz von Ammoniak als Kältemittel vor allem auf der hohen volumetrischen Kälteleistung q_0 . Sie definiert sich als das Produkt aus Verdampfungsenthalpie und Dichte des Kältemittels.

$$q_0 = \rho'' * (h'' - h') \quad \text{Gl. 2-1}$$

In Abbildung 2-2 sind die unterschiedlichen Werte für verschiedene Kältemittel dargestellt. Je größer die volumetrische Kälteleistung ist, desto kompakter kann in der Regel die Anlage gebaut werden und umso kleiner fallen auch die Verluste aus.

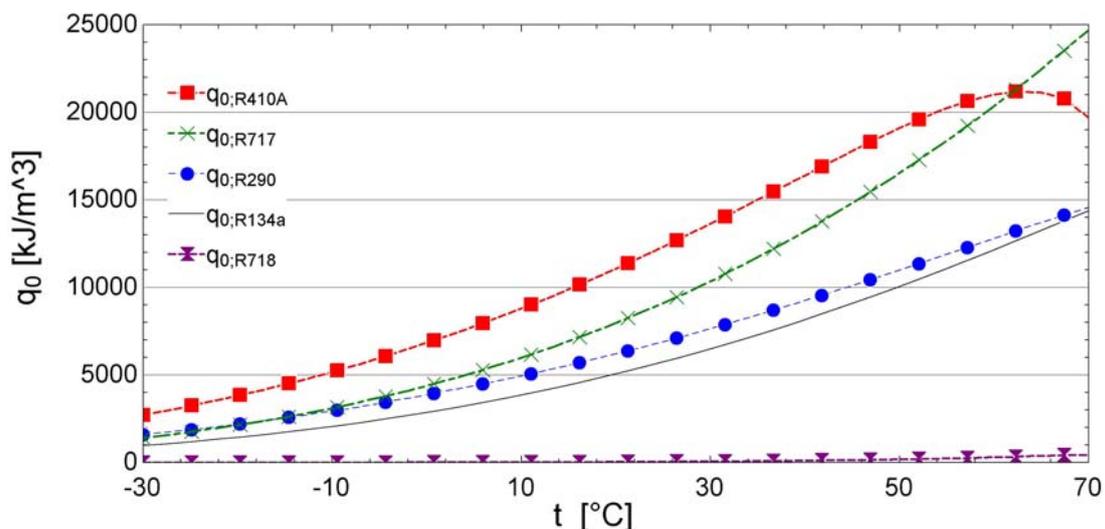


Abbildung 2-2: Vergleich volumetrische Kälteleistung vs. Sättigungstemperatur versch. Kältemittel

Neben der hohen volumetrischen Kälteleistung zählen aber auch noch andere Eigenschaften zu den Vorteilen von Ammoniak:

- Hohe Wärmeübergangszahlen und geringer Druckverlust
- Kein Ozonabbaupotential (ODP) und kein Treibhauspotential (GWP)
- Verdampfungsdruck liegt bis zu sehr niedrigen Verdampfungstemperaturen über Atmosphärendruck. Dadurch wird sichergestellt, dass keine Luft und Feuchtigkeit nach innen in das System gelangen können.
- Gefrierpunkt liegt bei -77,7°C. Dadurch ist ein Einsatz bis zu sehr niedriger Verdampfungstemperaturen möglich.

Zu den bekannten Nachteilen von Ammoniak zählen die Brennbarkeit, die Giftigkeit und der charakteristische Geruch. Bevor jedoch eine gesundheitsschädliche Situation auftritt, wird der stechende Ammoniakdampf schon lange vorher wahrgenommen. Auf Grund dieser Eigenschaften ist der Einsatzbereich von Ammoniak durch Vorschriften und Verordnungen limitiert bzw. werden höhere Anforderungen an die Sicherheit, wie z.B. Be- und Entlüftungen, gestellt.

Ein weiterer wichtiger Punkt, der zu beachten ist, betrifft die Auswahl der geeigneten Materialien. Kupfer-Zink-Legierungen (Messing) sind bei Anwesenheit von Ammoniak und Ammoniumsalze nicht beständig. Ein Einsatz von diesen Materialien ist deshalb nicht möglich.

In Bezug auf das Stoffpaar Ammoniak – Wasser kommt bei erhöhten Heizmedientemperaturen ein weiterer Nachteil ins Spiel. Auf Grund der Mitverdampfung des Lösungsmittels Wasser im Generator muss das austretende Dampfgemisch durch Zwischenschaltung einer Rektifikationskolonne der Wasserdampf aus dem Kältemitteldampf abgeschieden werden. Dadurch erhöht sich der apparative Aufwand und die Effizienz sinkt.

2.3 Absorption/Adsorption

In der Chemie bedeutet sorbieren allgemein das Abtrennen einer oder auch mehrerer Gaskomponenten aus einem Gasgemisch mit Hilfe eines geeigneten Sorptionsmittel. Je nach Art des Vorgangs unterscheidet man zwischen Absorption und Adsorption. Die Umkehrung der Absorption und Adsorption wird allgemein Desorption genannt.

Nach Vauck et al. (2000) spricht man von Adsorption, wenn sich die Gaskomponente lediglich an der Oberfläche des Sorptionsmittels anreichert. Adsorption findet sowohl in flüssiger, wie auch in fester Phase statt, wobei erstgenannte eine Sonderstellung einnimmt und in der Kältetechnik keine Verwendung findet.

Unter dem Begriff Absorption versteht man nun das Eindringen der Gaskomponente über die Phasengrenze hinweg in das flüssige oder auch feste Absorptionsmittel unter Bildung eines homogenen Gemisches. Die Absorption mittels Flüssigkeiten wird auch als Solventabsorption bezeichnet, die Absorption mittels Feststoffen als Feststoffabsorption. Da aber die Anzahl der Anwendungsgebiete der Feststoffabsorption sehr limitiert ist, ist unter Absorption fast immer die Solventabsorption zu verstehen.

Im Hinblick auf Absorptionswärmepumpen ist der Prozess der Absorption, bei Adsorptionswärmepumpen ist der Prozess der Adsorption von Interesse. Adsorptionswärmepumpen werden im Rahmen dieser Diplomarbeit nicht näher beschrieben, sondern auf einschlägige Literatur verwiesen.

2.4 Wärmetönung

Bei Sorptionsvorgängen wird fast immer eine beträchtliche Wärmemenge freigesetzt, die im Weiteren als Wärmetönung L bezeichnet wird. Nach Niebergall (1981) kann man sich die Auflösung von einem gasförmigen Kältemittel in einer großen Menge Lösung in folgende Teilvorgänge zerlegt denken:

- Enthitzung des gasförmigen Kältemittels auf Sättigungstemperatur
- Kondensation des Kältemittels durch Entzug der Verdampfungswärme
- Erwärmung des verflüssigten Kältemittels auf Lösungstemperatur
- Freisetzung der Lösungswärme durch Vermischung des flüssigen Kältemittels mit dem Lösungsmittel

Die Wärmetönung ergibt sich somit als Summe dieser Einzelwärmemengen nach Gl. 2-2

$$L = c_{p,v} * (t_{ref} - t_s) + r_{ref} - c_{p,l} * (t_{sol} - t_s) + l \quad \text{Gl. 2-2}$$

mit

- $c_{p,v}$ spezifische Wärmekapazität des Kältemitteldampfes
- $c_{p,l}$ spezifische Wärmekapazität des flüssigen Kältemittels
- t_{ref} Temperatur des Kältemitteldampfes
- t_{sol} Temperatur der Lösung
- t_s Siedetemperatur
- r_{ref} Verdampfungsenthalpie des Kältemittels
- l Lösungswärme

Da die Terme mit den spezifischen Wärmekapazitäten $c_{p,v}$ und $c_{p,l}$ eher klein gegenüber der Verdampfungsenthalpie und der Lösungswärme sind, kann die Wärmetönung überschlägig nach Gl. 2-3 berechnet werden:

$$L = r_{ref} + l \quad \text{Gl. 2-3}$$

Es ist noch zu bemerken, dass die Lösungswärme l grundsätzlich positiv oder negativ sein kann. Bei allen bisher technisch genutzten Absorptionsgemischen ist die Lösungswärme l jedoch stets positiv, d.h. dass bei der Absorption Wärme frei wird.

2.5 Desorption

Die Umkehrung der Absorption und Adsorption wird allgemein Desorption genannt. Sie findet im Lösungsmittelkreis im Austreiber (Generator) statt. In der Verfahrenstechnik werden verschiedene Arten von Austreiben unterschieden. Dazu zählen Austreiben mittels überhitzten Wasserdampfes, Austreiben im Vakuum oder durch Auskochen der Lösung.

Im Falle der Absorptionswärmepumpe findet das letztgenannte Anwendung, Austreiben durch Auskochen der Lösung. Das Austreiben, im Sinne von Auskochen, nutzt die Abnahme der Gaslöslichkeit mit steigender Temperatur. Während dieses Austreibungs Vorganges nimmt die Konzentration der Lösung immer weiter ab. Je nachdem welches Arbeitsstoffpaar verwendet wird, hängt es davon ab, ob ein Teil des Lösemittels mit verdampft. Wird Lösungsmittel mit ausgedampft, ist es notwendig den Dampf noch zu rektifizieren (reinigen), bevor er in den Kondensator geführt wird.

Die Motivation für einen möglichst reinen Kältemitteldampf liegt der Tatsache zu Grunde, dass größere Mengen von Lösungsmittel im Verdampfer zu einem größeren Temperaturgleit führen und weiters Störungen hervorrufen können. Man ist somit bestrebt, bei der Austreibung einen möglichst reinen Kältemitteldampf zu erhalten. Mittels Rektifikation des ausgetriebenen Dampfes kann der Anteil des Lösungsmittels größtenteils entfernt werden. Ein nahezu reiner Kältemitteldampf wird erhalten.

2.6 Rektifikation & Dephlegmation

Unter Rektifikation versteht man ein thermisches Trennverfahren, dass es ermöglicht, ein Vielstoffgemisch aufzutrennen. Es stellt sozusagen eine Erweiterung der Destillation dar. Während die einfache Destillation (Einstromdestillation) lediglich Verdampfen und Kondensieren umfasst, stehen bei der Rektifikation (Zweiphasenstrom-Destillation) der aufsteigende Dampfstrom und das teilweise rücklaufende Kondensat durch eingefügte Kolonnen in ständiger Wärme- und Stoffübertragung. Dabei unterscheidet man zwischen Gegenstrom- und Gleichstromrektifikation.

Die Gegenstrom-Rektifikation führt Dampf und Rücklauf Flüssigkeit im Gegenstrom zueinander durch eine Kolonne. Das rücklaufende Kondensat nimmt schwerer siedende Anteile aus dem Dampfstrom auf und gibt dafür leichter siedende Anteile an den Dampf ab. Dadurch wird es möglich, dass ein Großteil der leichter siedenden Komponente abgetrennt

wird. Die große Austauschfläche, die hierzu erforderlich ist, erzeugen Kolonnen. Vauck et al. (2000) unterscheidet Bodenkolonnen, auf deren Böden Flüssigkeit staut und vom Dampf durchströmt wird, Füllkörperkolonnen, die den Rücklauf filmartig über großoberflächige Füllkörper ausbreiten, Kolonnen mit rotierenden Einsätzen, die die Flüssigkeit in Tropfen versprühen, oder „leere“ Kolonnen (glatte Rohre), in denen die Flüssigkeit herab rieselt.

Die Gleichstrom-Rektifikation führt Dampf und Rücklaufflüssigkeit innerhalb jeder Kolonnenstufe im Gleichstrom zueinander. Dabei kommt es ebenfalls zum Anreichern der leichter siedenden Komponente im Dampfstrom. Die erforderliche Austauschfläche wird als Filmströmung in vertikalen Kanälen oder durch Versprühen von Flüssigkeit und Drallströmung erzeugt. Der Vorteil liegt laut Vauck et al. (2000) in den wesentlich höheren oberen Grenzgeschwindigkeiten des aufsteigenden Dampfstroms der Gleichstromdestillation, dass bei gleichem Volumenstrom eine kleinere Baugröße zulässt.

Unter Dephlegmation versteht man eine Teilcondensation des aufsteigenden Dampfes, der das Trennen von Gemischen mit Siedepunktdifferenzen der Komponenten verbessert. Der über der Rektifikationskolonne angeordnete Dephlegmator ist ein Kühler, dessen Kühlwassertemperatur nur wenige Grade unter der Siedetemperatur der schwerer siedenden Komponente des Dampfes liegt und somit wie ein „Filter“ vorwiegend die schwerer siedende Komponente des Dampfes abscheidet. Dephlegmatoren dienen bei Gegenstrom-Rektifikationen aber auch zur Sicherstellung des Kondensatrücklaufs.

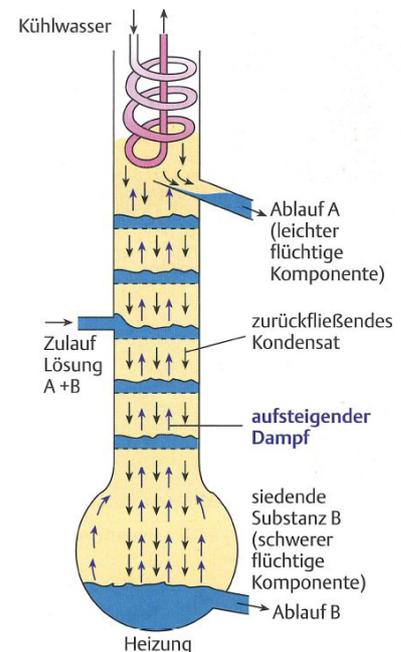


Abbildung 2-3: Siebbodenkolonne (Mortimer, et al., 2007)

2.7 $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ Absorptionswärmepumpenprozess im Lösungsfeld

Zur Darstellung der Arbeitsprozesse von Absorptionswärmepumpen verwendet man üblicherweise das $\log(p)$ vs. $1/T$ Diagramm, welches auch Lösungsfeld genannt 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 diese Anordnung erscheinen die Konzentrationslinien annähernd als Geraden. Für die genaue Herleitung des Diagramms aus der Clausius-Clapeyronschen Zustandsgleichung sei auf Niebergall (1981) verwiesen.

In Abbildung 2-4 ist das Lösungsfeld für $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ 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.

Im eingezeichneten Beispiel findet die Absorption bei einem Temperaturbereich von ca. 52 bis 82 °C und einem Druck von ca. 3 bar statt. Damit das Kältemittel in der armen Lösung absorbiert werden kann, muss die dabei entstehende Wärme über das Kühlwasser abgeführt werden. Die aus dem Absorber austretende Lösung ist nun reich an Kältemittel und wird reiche Lösung genannt. Sie weist eine Ammoniakkonzentration von ca. 33 % auf (Punkt 1) und wird dann mit Hilfe der Lösungsmittelpumpe auf den nötigen Hochdruck gebracht.

Anschließend erfährt die reiche Lösung im Lösungsmittelwärmetauscher eine Wärmeaufnahme durch die zurückfließende, heißere, arme Lösung. Danach strömt die

erwärmte reiche Lösung in den Generator, wo dem Prozess Wärme auf noch höherem Temperaturniveau zugeführt wird. Dadurch erfährt die reiche Lösung eine weitere Temperaturerhöhung und verdampft schließlich teilweise. Die Verdampfung findet zwischen den Punkten 2 und 3 in einem Temperaturbereich von ca. 130 bis 160°C bei einem Druck von ca. 21 bar statt.

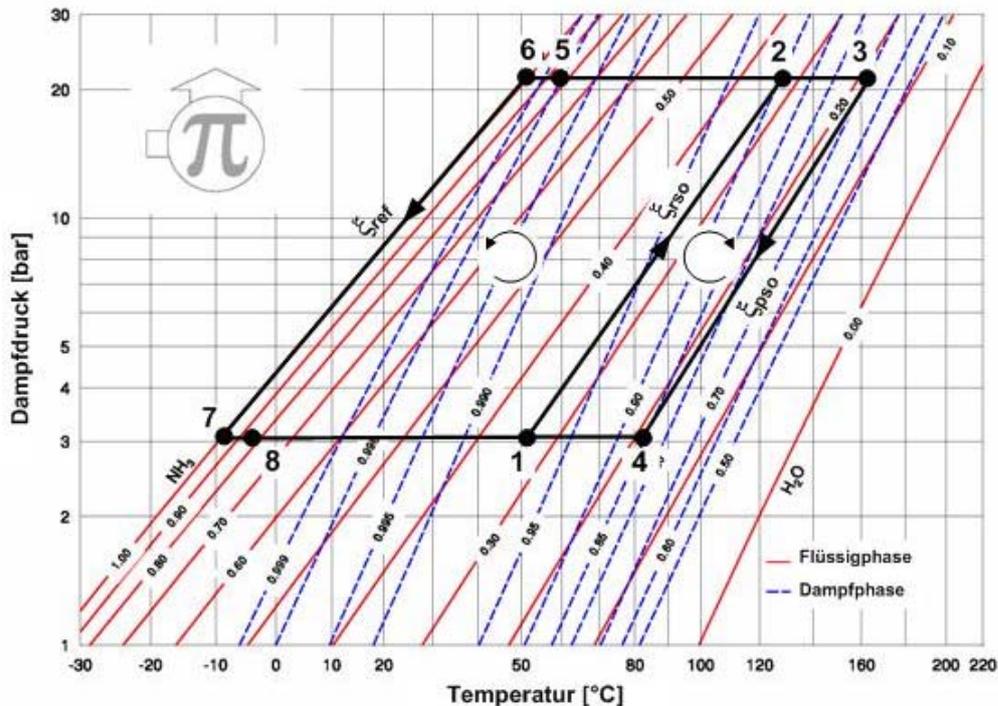


Abbildung 2-4: Darstellung eines einstufigen AWP-Prozesses im $\log p$ vs. $1/T$ Diagramm (Moser, 2008)

Jene Flüssigkeit, die bei der Temperatur von 160°C nicht verdampft, bildet die arme Lösung. Sie weist eine Ammoniakkonzentration von rund 19% auf und strömt vom Generator in den Lösungsmittelwärmetauscher. Dort gibt sie, wie zuvor erwähnt, Wärme an die reiche Lösung ab, um dann anschließend über die Lösungsmitteldrossel, wo sie auf Niederdruck entspannt wird, in den Absorber zurückzufließen.

An den Taulinien in Abbildung 2-4 erkennt man, dass die aus der reichen Lösung ausgetriebene Dampfphase eine Ammoniakkonzentration von ca. 90% bei 130°C (Punkt 2) und 70% bei 160°C (Punkt 3) aufweist. Um die Ammoniakkonzentration des Kältemittels zu erhöhen, ist es notwendig, den ausgetriebenen Kältemitteldampf über eine Rektifikationskolonne zu führen. Am oberen Ende der Rektifikationskolonne befindet sich der Dephlegmator, der den Kältemitteldampf abgekühlt und teilweise kondensiert.

Mit Hilfe der Rektifikation (Punkt 5) wurde bei einer Temperatur von ca. 60°C die Ammoniakkonzentration auf ca. 99,8% erhöht. Anschließend strömt das Kältemittel weiter in den Kondensator, wo es bei einer Temperatur von ca. 52°C kondensiert. Die dabei entstehende Wärme wird an das Kühlwasser abgeführt.

Nach erfolgreicher Kondensation strömt das flüssige Kältemittel (Punkt 6) vom Kondensator über die Kältemitteldrossel, in der es auf Niederdruck entspannt wird, in den Verdampfer. Im Verdampfer (Punkt 7) nimmt das Kältemittel wiederum Wärme auf niedrigerem Temperaturniveau von ca. -10°C aus dem Kaltwasserkreis auf. Dabei wird es zum Großteil verdampft (Punkt 8), um dann schließlich wieder in den Absorber zu fließen, wo sich der Kreisprozess schließt.

2.8 Wärmeverhältnisse

Wie aus Abbildung 2-4 zu erkennen ist, arbeiten Absorptionswärmepumpen, im Gegensatz zu Kompressionswärmepumpen, auf drei Temperaturniveaus. In Abbildung 2-5 sind die drei Temperaturniveaus und Energieströme zum besseren Verständnis nochmals symbolisch dargestellt.

- Kaltwassertemperatur: Q_{EVA}
- Kühlwassertemperatur: $Q_{ABS} + Q_{CON} + Q_{DEP}$
- Heißwassertemperatur: Q_{GEN}

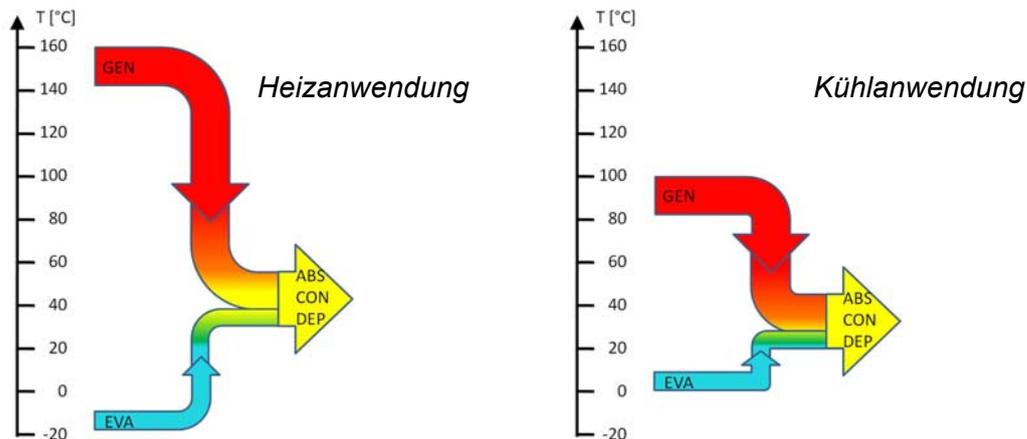


Abbildung 2-5: Temperaturniveaus & Wärmeflüsse bei der Heizanwendung (li); Kühlanwendung (re)

Die Differenz zwischen der mittleren Kühlwasser- ($t_{snk,m}$) und Kaltwassertemperatur ($t_{brn,m}$) wird als Temperaturhub bezeichnet (Gl. 2-4). Die Temperaturdifferenz zwischen der mittleren Heizwasser- ($t_{src,m}$) und Kühlwassertemperatur ($t_{snk,m}$) wird als Temperaturschub bezeichnet.

$$\Delta T_{LIFT} = t_{snk,m} - t_{brn,m} \quad \text{Gl. 2-4}$$

$$\Delta T_{SCHUB} = t_{src,m} - t_{snk,m} \quad \text{Gl. 2-5}$$

Die Energiebilanz der Absorptionswärmepumpe lautet unter Vernachlässigung der Wärmeverluste:

$$\dot{Q}_{EVA} + \dot{Q}_{GEN} + P_{PUMP} = \dot{Q}_{DEP} + \dot{Q}_{CON} + \dot{Q}_{ABS} \quad \text{Gl. 2-6}$$

Für die Bewertung der Effizienz einer Absorptionsmaschine wird das Wärmeverhältnis oder auch „Coefficient of Performance“ (COP) herangezogen. Das Wärmeverhältnis ist definiert aus dem Verhältnis aus Nutzen zu Aufwand. Je nach Anwendungsgebiet und Definition des Nutzens ergeben sich dadurch zwei unterschiedliche Wärmeverhältnisse. Das Wärmeverhältnis im Heizbetrieb (COP_H) errechnet sich, unter der Voraussetzung, dass die Absorber-, Kondensator- und Dephlegmatorwärme genutzt werden, nach Gl. 2-7 und im Kühlbetrieb nach Gl. 2-8.

$$COP_H = \frac{\dot{Q}_{ABS} + \dot{Q}_{CON} + \dot{Q}_{DEP}}{\dot{Q}_{GEN} + P_{PUMP}} = \frac{\dot{Q}_{EVA} + \dot{Q}_{GEN} + P_{PUMP}}{\dot{Q}_{GEN} + P_{PUMP}} \quad \text{Gl. 2-7}$$

$$COP_C = \frac{\dot{Q}_{EVA}}{\dot{Q}_{GEN} + P_{PUMP}} \quad \text{Gl. 2-8}$$

Wird die Pumpenleistung, die nur einen geringen Prozentsatz der Generatorleistung ausmacht, in den Gl. 2-7 und Gl. 2-8 nicht berücksichtigt, erkennt man, dass auch im Heizbetrieb die Effizienz der Anlage hauptsächlich von der Verdampferleistung abhängt. (Gl. 2-9)

$$COP_c \approx 1 + \frac{\dot{Q}_{EVA}}{\dot{Q}_{GEN}} \quad \text{Gl. 2-9}$$

Weitere wichtige Größen zur Beschreibung des AWP-Prozesses sind die Entgasungsbreite $\Delta\xi$ (Gl. 2-10) und der spezifische Lösungsmlauf f (Gl. 2-11). Die Entgasungsbreite gibt die Differenz der Ammoniakkonzentration der reichen ξ_{rso} und armen Lösung ξ_{pso} an und der spezifische Lösungsmlauf gibt das Verhältnis der Massenströme von reicher Lösung (\dot{m}_{rso}) zu Kältemittel (\dot{m}_{ref}) an.

$$\Delta\xi = \xi_{rso} - \xi_{pso} \quad \text{Gl. 2-10}$$

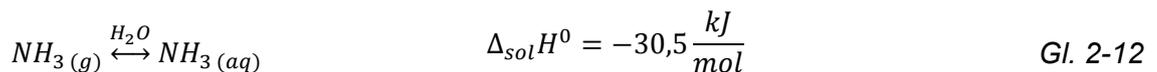
$$f = \frac{\dot{m}_{rso}}{\dot{m}_{ref}} = \frac{\xi_{ref} - \xi_{pso}}{\xi_{rso} - \xi_{pso}} \quad \text{Gl. 2-11}$$

2.9 Zusätze zu NH₃-H₂O Stoffgemischen

In den letzten Jahren wurden in zahlreichen Veröffentlichungen immer wieder neue Stoffpaare für konventionelle AWP-Prozesse vorgeschlagen. Neben einigen neuen Stoffpaaren wird auch der Zusatz eines dritten Stoffes zu dem bekannten binären System NH₃-H₂O diskutiert. Vor allem durch Beimischung von Hydroxiden der ersten Hauptgruppe, wie KOH, LiOH und NaOH, oder auch durch Beigabe von Salzen wie LiCl, LiBr und LiNO₃, versucht man die Vorteile des Absorptions-Stoffpaar Ammoniak-Wasser beizubehalten, um gleichzeitig die bekannten Nachteile zu verringern. Durch Beimischung dieser Zusätze erhofft man sich vor allem die Reinheit des Dampfes nach dem Generator zu erhöhen um den Aufwand für Rektifikation und Dephlegmation verringern zu können. Gleichzeitig ergeben sich, je nach Substanz, eine Erhöhung oder Erniedrigung der Generatortemperatur. Vor allem eine mögliche Erniedrigung der Generatortemperatur würde der Absorptionswärmepumpe weitere Anwendungsgebiete eröffnen.

Um jedoch die Vorgänge besser verstehen zu können, die durch Zugabe dieser zuvor genannten Substanzen ausgelöst werden, wird die Löslichkeit von Ammoniak in Wasser nochmals genauer betrachtet.

Im Absorber stehen Ammoniakdampf und die wässrige Lösung in Kontakt. Dabei werden die gasförmigen NH₃ Moleküle durch Anlagerung von Wassermolekülen unter Energieabgabe hydratisiert. (Gl. 2-12)



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 Molekülgeometrien von Wasser (H₂O) und Ammoniak (NH₃) sind in Abbildung 2-6 zu sehen. Nach dem Grundsatz „Ähnliches löst Ähnliches“ ist die Löslichkeit von gasförmigem Ammoniak in Wasser sehr hoch.

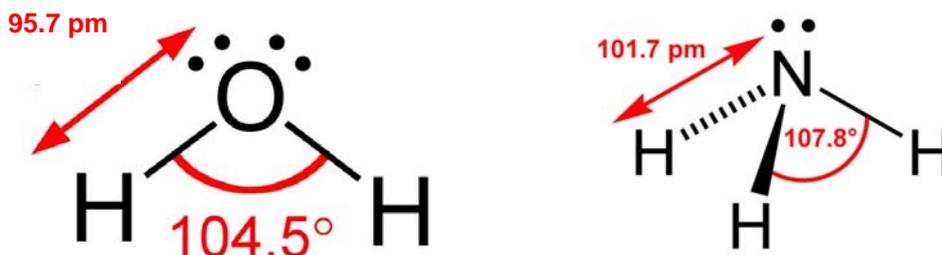


Abbildung 2-6: Molekülgeometrie links: H₂O, rechts: NH₃, (<http://de.wikipedia.org/wiki/Atombindung>, [14.12.09, 15:30])

2.9.1 Gruppe LiBr, LiCl und LiNO₃

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 2-7 wird der Auflösungsprozess eines Ionenkristalls in Wasser schematisch dargestellt. Mortimer et al. (2007) erklärt den Vorgang folgendermaßen: 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 Wasser-Moleküle an und es entstehen Ion-Dipol Bindungen zwischen den positiv geladenen Li^+ Ionen und den negativen O- Rumpfen der Wassermoleküle, bzw. Cl^- und H^+ 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, das heißt sie sind von einer Hülle aus Wasser-Molekülen umgeben.

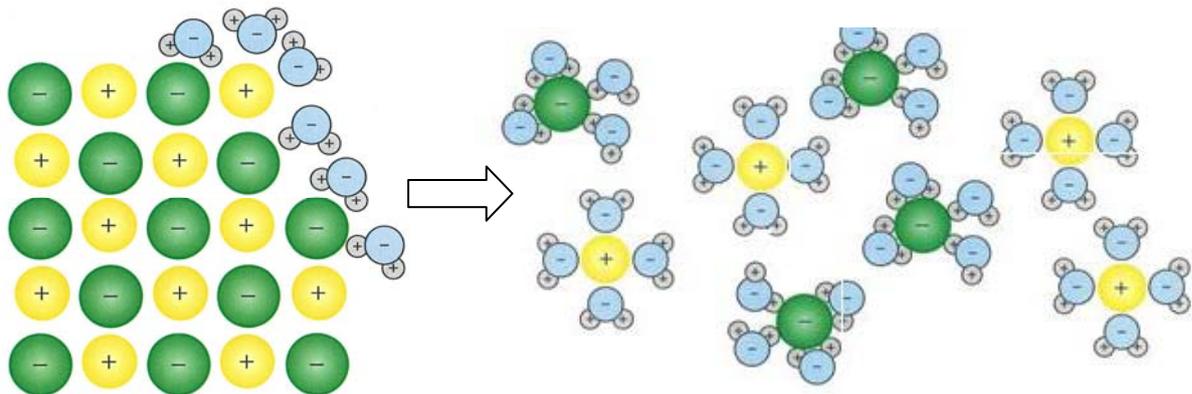


Abbildung 2-7: Auflösungsprozess eines Ionenkristalls in Wasser (Mortimer, et al., 2007)

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. Das 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 unvollständigen hydratisierten Ionen, mit der Lösung, die gelöstes Ammoniak enthält, zusammen, so ergibt sich ein Konkurrenzkampf um die Wassermoleküle. Die gelösten Ionen möchten die Wassermoleküle des gelösten Ammoniaks an sich binden.

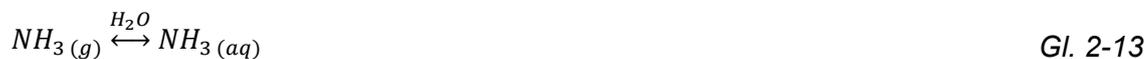
Da Ammoniak nur über eine Dipol-Dipol Bindung mit Wasser in Verbindung steht, entreißen die Ionen, durch die stärkeren Ion-Dipol Bindungen, dem Ammoniak das notwendige Wassermolekül. Dadurch liegt das Ammoniak nicht mehr solvatisiert, also ohne Verbindung mit einem Wassermolekül, in der Lösung vor. Da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

Durch Beimischung von Salzen wie LiBr , LiCl oder LiNO_3 kann somit die Löslichkeit von Ammoniak in der Lösung reduziert werden. Diese Tatsache kann man sich vor allem beim Generator zur Nütze machen, wodurch eine höhere Konzentration an Ammoniak im $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ Dampfgemisch nach dem Generator erzielt werden kann. Für eine Absorptionswärmepumpe 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_3 , höhere Generatortemperaturen benötigt. Die höheren Generatortemperaturen lassen sich auf die Zahl der gelösten Teilchen in der Lösung zurückführen und ist näher in einschlägiger Literatur, wie Mortimer et al. (2007) oder Latscha et al. (2007) beschrieben. Für Niedertemperaturwärmequellen ist die Beimischung von z.B. LiBr , LiCl und LiNO_3 somit wenig, wenn überhaupt, erfolgsversprechend. Anders sieht dies bei der Gruppe der Alkalihydroxide wie LiOH , KOH oder NaOH aus.

2.9.2 Gruppe LiOH, KOH und NaOH

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. 2-13). Ein geringer Teil des Ammoniaks geht mit Wasser unter Bildung von Ammoniumsalz (NH_4^+) eine Reaktion ein. (Gl. 2-14).



Je nach Konzentration des gelösten Ammoniaks in Wasser stellt sich ein Gleichgewicht mit der zugehörigen Basenkonstante $K_B = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$ (Mortimer, et al., 2007) ein. Die Basenkonstante für die in Gl. 2-14 beschriebene Reaktion ist folgendermaßen definiert:

$$K_B = \frac{c(\text{OH}^-) \cdot c(\text{NH}_4^+)}{c(\text{NH}_3)} \quad \text{Gl. 2-15}$$

$$pK_B = -\lg \frac{K_B}{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}} \quad \text{Gl. 2-16}$$

Da laut Gl. 2-14 die Stoffmengenkonzentration von $c(\text{OH}^-) = c(\text{NH}_4^+)$ ist, kann mittels der Basenkonstante K_B und des Ammoniakanteils die Stoffmengenkonzentration der OH^- Ionen berechnet werden. In Abbildung 2-8 ist der Verlauf des Ammoniumsalz-Anteils über den pH-Wert aufgetragen. Der pH- bzw. pOH-Wert ist definiert als der negative dekadische Logarithmus von $c(\text{H}^+)$ bzw. $c(\text{OH}^-)$, wobei c die Stoffmengenkonzentration in mol/L ist. Der pOH-Wert einer schwachen Base, wie NH_3 , berechnet sich nach Gl. 2-20. Genauere Informationen über den pH- Wert sind in Latscha et al. (2007) zu finden.

$$pH = -\lg \frac{c(\text{H}^+)}{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}} \quad \text{Gl. 2-17}$$

$$pOH = -\lg \frac{c(\text{OH}^-)}{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}} \quad \text{Gl. 2-18}$$

$$pH + pOH = 14 \quad \text{Gl. 2-19}$$

$$pOH \approx \frac{1}{2} \left(pK_B - \lg \frac{c(\text{NH}_3)}{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}} \right) \quad \text{Gl. 2-20}$$

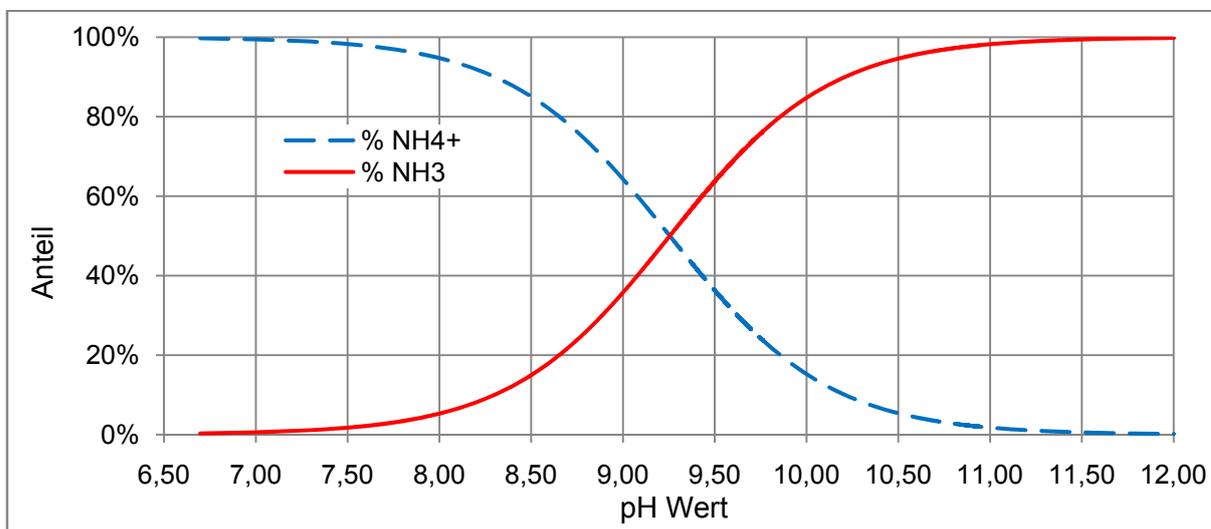


Abbildung 2-8: NH_3 vs. NH_4^+ in Abhängigkeit des pH-Wertes

Man erkennt, dass bei höheren pH Werten der Anteil des Ammoniumsalzes zurückgeht. Ein hoher pH Wert ist somit gleichbedeutend mit einer hohen OH⁻ Stoffmengenkonzentration. Will man die NH₄⁺-Ionen quantitativ in NH₃ überführen, muss man nach Latscha et al. (2007) den pH-Wert durch Zusatz einer starken Base auf 12 erhöhen. Da NH₃ unter diesen Umständen flüchtig ist, treibt die stärkere Base die schwächere aus.

Starke lösliche Basen sind KOH, NaOH oder LiOH. Durch Beigabe wird das Gleichgewicht nun zwischen Ammoniumsalz und Ammoniak gestört. Das starke Hydroxid-Ion OH⁻, welches von der starken Base stammt, nimmt dem NH₄⁺-Ion ein H⁺-Ion weg. Das übrig bleibende NH₃ Molekül ist unbeweglicher als die kleinen Kationen wie Na⁺ und findet keine freien H₂O Moleküle mehr zur Hydratation. (Brass, et al., 2000) Es bildet sich somit gasförmiges NH₃. (Gl. 2-21 und Gl. 2-22) Zusätzlich können sich an den Kationen Na⁺, K⁺ oder Li⁺ noch weitere H₂O Moleküle binden, wie bereits in Kapitel 2.9.1 beschrieben wurde.



Durch Beimischung von KOH, NaOH oder LiOH kann ebenso, wie bei LiCl, LiBr und LiNO₃, ein höherer Anteil von Ammoniakdampf nach dem Generator 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 NH₃-H₂O, die Siedetemperatur des Dreistoffgemisches. Der Generator kann daher auf einem niederen Temperaturniveau betrieben werden. Dadurch eröffnen sich für die Absorptionswärmepumpe weitere Anwendungsgebiete. In Abbildung 2-9 sind exemplarisch die Siedelinien für drei verschiedene NaOH Konzentrationen dargestellt, die mit Hilfe von ASPEN PLUS berechnet wurden (Kotenko, 2009).

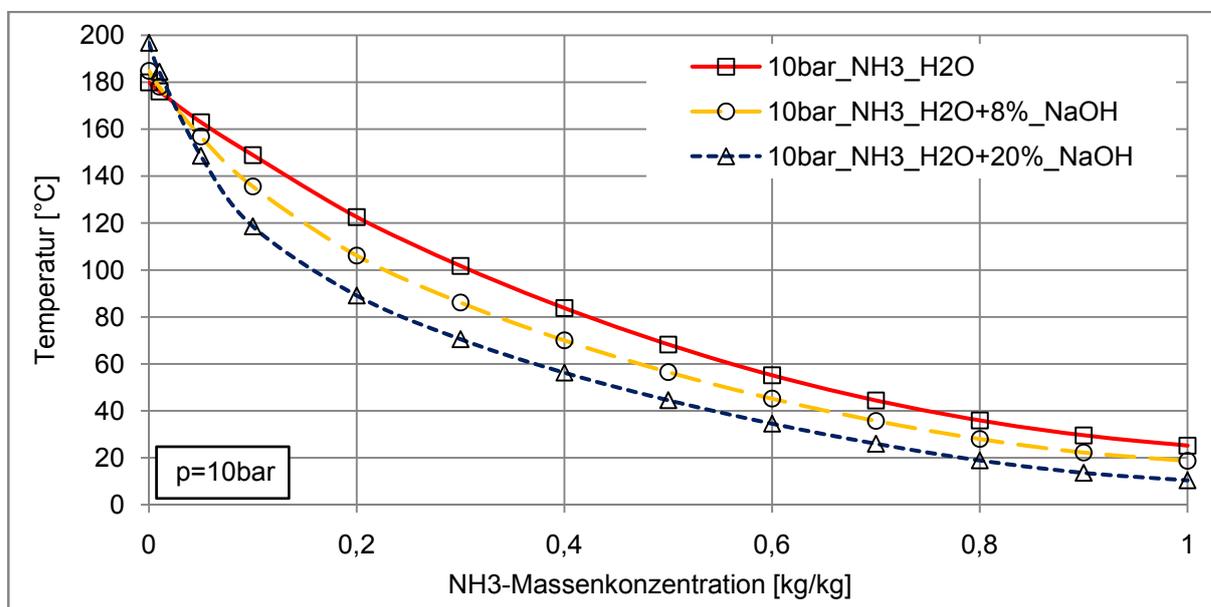


Abbildung 2-9: Siedelinien bei verschiedenen NaOH Konzentrationen (Kotenko, 2009)

Neben den genannten Vorteilen entstehen aber auch wieder gewisse Nachteile. Da sich die Hydroxide nicht nur im Generator, sondern im gesamten Lösungsmittelkreis befinden, ist die Absorption von Ammoniakdampf im Absorber ebenso gestört. Nichts desto Trotz ergaben zahlreiche Simulationsergebnisse eine Erhöhung der Leistungszahl bei Zusatz von NaOH in NH₃-H₂O Gemische. (Balamuru, et al., 2000; Bruno, et al., 2005; Steiu, et al., 2008)

Laut Steiu et al. (2008) steigt die Leistungszahl des $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ Kreislaufes mit steigender NaOH-Konzentration an und erreicht ihr Maximum bei einer Konzentration von 8%. Dabei weist der Kreislauf eine um ca. 12% höhere Leistungszahl auf als bei einer konventionellen $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ AWP.

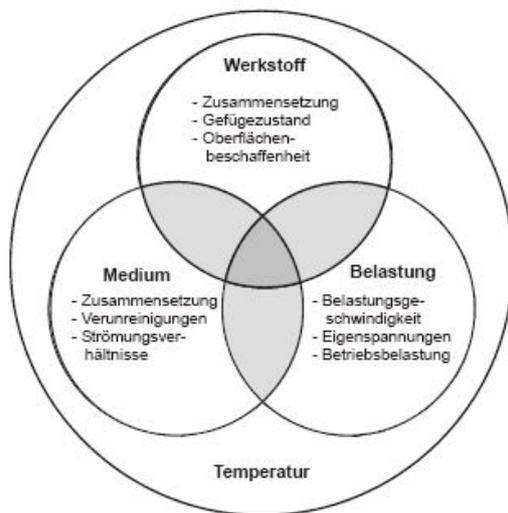
Auch an der TU Graz, am Institut für Wärmetechnik, wurden im Rahmen des Projektes „InnovAP“ die Prozesse in Simulationen abgebildet. Berechnungen zeigen, dass im Fall von Kondensatoreintritt/Verdampferaustrittstemperaturen von $45/5^\circ\text{C}$ und Genertoraustrittstemperaturen von 115°C ein maximaler COP = 0,53 durch Zugabe von 12% NaOH erreicht wird. (Kotenko, et al., 2010)

Bei den Berechnungen wurden für die Dampf-Flüssig-Gleichgewichte experimentelle Daten aus der Literatur verwendet. Bezüglich der Berechnung der Verdampfungs-Enthalpien wurden keine experimentellen Daten gefunden, weshalb diese noch mit gewissen Unsicherheiten behaftet sind. Ungeklärt ist auch, wie sich die Anwesenheit von Hydroxiden in der Lösung auf die Absorption und den Wärmetransport auswirken (Kinetik, Absorberwirkungsgrad). Steiu et al. (2008a) und Ganster (2008) weisen daraufhin, dass dies zu einer Verringerung der realen Leistungszahl führen kann.

3 KORROSION

Dieses Kapitel geht auf die Problematik der Korrosion von Metallen in Anwesenheit von gelösten Salzen, wie LiCl und Alkalihydroxide, wie NaOH ein. Anfangs werden die Grundlagen der elektrochemischen Korrosion, dem Lochfrass wie auch die problematische Spannungsrisskorrosion behandelt. Aus Mangel an verfügbarer Literatur über das Korrosionsvermögen des tertiären Stoffgemisches NH₃-H₂O-NaOH wurden im Rahmen der Diplomarbeit einige Korrosionsversuche durchgeführt. Die erzielten Ergebnisse werden am Ende dieses Kapitels präsentiert.

Korrosion ist die unerwünschte Reaktion eines Werkstoffes mit seiner Umgebung, die eine messbare Veränderung der Werkstoffeigenschaften bewirkt und zu einer Beeinträchtigung der Funktion eines Bauteils oder Systems führen kann. Es gibt praktisch keinen Werkstoff, der uneingeschränkt stabil ist. Stabilität ist immer eine Frage der Kombination aus Werkstoffbelastung und den jeweiligen Medienbedingungen. Zu den wesentlichsten Einflussfaktoren zählen nach Roos et al. (2005):



- Art des Werkstoffes
- Art und Konzentration von Legierungselementen
- Wärmebehandlung des Werkstoffes
- Verformungsgrad, Belastungszustand
- Temperatur, Druck
- Strömungsbedingungen
- Chemische Zusammensetzung des Mediums
- Zug-, Thermo- und Eigenspannungen

Abbildung 3-1:
Wechselwirkung der Einflussfaktoren auf die Korrosion (Roos, et al., 2005)

Der wichtigste Einflussfaktor, in Bezug auf eine NH₃-H₂O-Absorptionswärmepumpe, ist die chemische Zusammensetzung des eingesetzten Stoffpaars. Die häufigste auftretende Form der Korrosion bei ammoniakhaltigen Medien ist die Spannungsrisskorrosion (SpRK). Mischt man Hydroxide wie NaOH bei, wird das Problem der Korrosion möglicherweise noch verschärft.

Bevor nun näher auf die Spannungsrisskorrosion eingegangen werden kann, müssen noch grundlegende Reaktionen der elektrochemischen Korrosion geklärt werden.

3.1 Elektrochemische Grundlagen

Metalle neigen in Anwesenheit eines Elektrolyten Metallionen (Me²⁺) in die Lösung abzugeben. Die treibende Kraft dahinter ist der unterschiedliche elektrolytische Lösungsdruck der Metalle. Die elektrochemische Korrosion beruht auf diesen Vorgang.

Bei der elektrochemischen Korrosion treten zwei gekoppelte Teilreaktionen auf, die überwiegend örtlich getrennt sind. Voraussetzung dafür ist, dass der Austausch von elektrischen Ladungen zwischen den Teilreaktionen möglich ist. Dies geschieht einerseits

durch die elektrische Leitfähigkeit der Metalle und andererseits durch einen anwesenden Elektrolyten. Dadurch entsteht ein geschlossener Stromkreis.

Taucht man ein blankes Metallteil in einen Elektrolyten, so stellt es mit diesem eine sogenannte Halbzelle dar. In einer Halbzelle laufen an der Grenzfläche zwischen Metall und Elektrolyt immer gleichzeitig zwei gekoppelte Teilreaktionen ab, nämlich Anoden- und Kathodenreaktion. Die Anodenreaktion geht mit einer Abgabe von Elektronen und dem anodischen Teilstrom i_A einher (Gl. 3-1). Eine Reaktion bei der Elektronen abgegeben werden wird auch Oxidation genannt.

Metallauflösung



Die gegenläufige Reaktion ist die kathodische Teilreaktion. Die Kathodenreaktion ist eine Reduktion, bei der die positiven Metallionen durch Aufnahme von Elektronen reduziert werden (Gl. 3-2). Dabei fließt der kathodische Teilstrom i_K . Zu Beginn der Reaktion sind die Stromstärken i_A und i_K immer unterschiedlich.

Metallabscheidung



Bei einem unedlen Metall ist der anodische Teilstrom i_A zunächst größer als der kathodische i_K ($i_A > i_K$), so dass im Metall Elektronen zurückbleiben (Gl. 3-1). Durch den Elektronenüberschuss im Metall wird es negativ aufgeladen (Abbildung 3-2 unten). Gleichzeitig reichert sich der Elektrolyt mit positiv geladenen Ionen an, die sich, infolge der elektrostatischen Anziehungskraft, in der Nähe der Elektrode ansammeln. Dabei wandert ein Teil der Ionen unter der Wirkung dieser Kräfte wieder zum Metall zurück, wo es entladen wird (kathodische Teilreaktion Gl. 3-2)

Der Vorgang des Austritts der Ionen ist selbsthemmend. Durch die an der Oberfläche sich ansammelnden positiven Kationen wird der Austritt für weitere Ionen zunehmend erschwert. Es herrscht eine Spannungsdifferenz zwischen Metall und Elektrolyten, die den anodischen Teilstrom i_A fortwährend mindert und den kathodischen Teilstrom i_K hebt. Es stellt sich sehr schnell ein Gleichgewichtszustand $i_A = i_K$ ein. Die dann vorliegende Spannungsdifferenz ist das Gleichgewichtspotenzial der Metall-Metallionen-Reaktion. (Gl. 3-1 und Gl. 3-2).

In Abbildung 3-3 sind die Teilströme (j) der Metallauflösung/abscheidung auf der Ordinate und das Potential (ϵ) auf der Abszisse dargestellt. Der in die positive Richtung aufgetragene Teilstrom \vec{j} entspricht dem anodischen Teilstrom i_A , der in die negative Richtung dem kathodischen Teilstrom i_K . Das Gleichgewichtspotenzial ist mit E^0 gekennzeichnet. Dort entspricht der Teilstrom der anodischen Reaktion gleich dem der kathodischen. Die Summenstromkurve ($i_A + i_K$) ist im Gleichgewichtspotenzial = 0, das je nach Metall und Elektrolyt variieren kann.

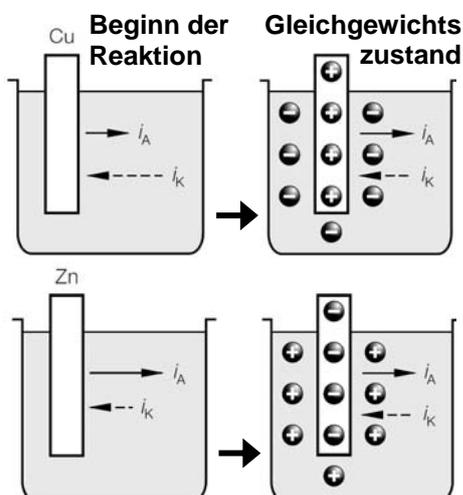


Abbildung 3-2: Halbzelle
oben: edel; unten: unedel
(Bargel, et al., 2008)

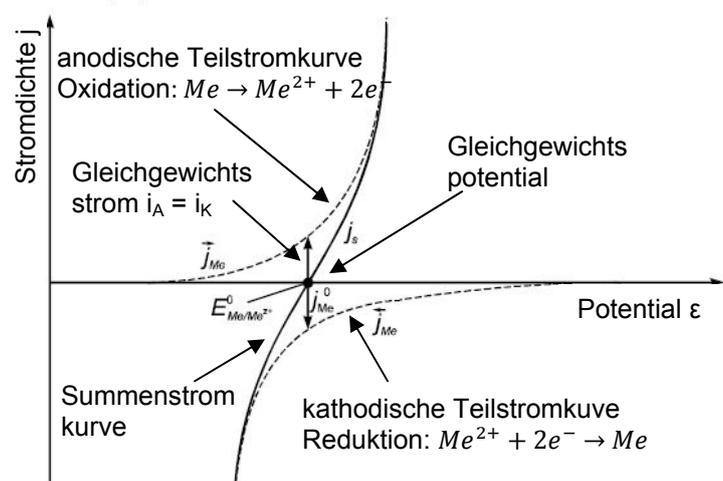


Abbildung 3-3: Strom-Potentialkurve eines Metalls
(Mittemeijer, 2009)

Um ein Metall bzw. Halbzelle positiv aufzuladen, benötigt man ein edles Metall. Damit der kathodische Teilstrom i_K größer als der anodische i_A sein kann (Aufnahme von positiven Metallionen), müssen bereits zu Beginn des Vorganges Ionen des Elektrodenmaterials (Me^{2+}) im Elektrolyten vorhanden sein. Die am Beginn stärker ablaufende kathodische Teilreaktion beim edlen Metall führt zu einem Mangel an Elektronen im Metall und damit zu einer positiven Aufladung. Die Verarmung des Elektrolyten an positiven Ionen und die elektrostatischen Kräfte zwischen Elektrode und Elektrolyt bewirken, wie beim unedlen Metall, einen Gleichgewichtszustand (Abbildung 3-2 oben).

Das Gleichgewichtspotenzial des edlen Metalls ist gegenüber dem des unedlen Metalls positiv, d.h. es ist in der Strom-Potentialkurve weiter rechts angesiedelt. Es ist zu erwähnen, dass das Potenzial unter anderem von der Art des Metalls, der Zusammensetzung der Lösung und der Temperatur abhängig ist.

Neben der Metallauflösung bzw. -abscheidung können je nach vorherrschenden Bedingungen im Elektrolyten wie z.B. pH-Wert, Sauerstoffgehalt oder Temperatur auch noch andere Reaktionen an einem Metall in einer Lösung ablaufen. Dazu zählt unter anderem die Wasserstoffabscheidung an Metallen in sauren Lösungen. In Verbindung mit der Metallauflösung ist sie auch als Säurekorrosion bekannt. Hierbei entsteht aus den im Elektrolyten vorhandenen H^+ -Ionen durch Elektronenaufnahme aus dem Metall Wasserstoff. Die Korrosionsbruttoreaktion lautet in diesem Fall:



Dabei laufen an der Oberfläche des Metalls mindestens zwei verschiedene Elektrodenreaktionen gleichzeitig ab. Die anodische Metallauflösung und die kathodische Wasserstoffentwicklung. Betrachtet man diese beiden Reaktionen nun unabhängig voneinander, so kann jede als Gleichgewichtsreaktion, wie bereits an Hand der Metallauflösung/abscheidung diskutiert wurde, bei unterschiedlichen Gleichgewichtspotentialen ohne Beeinflussung der anderen Reaktion ablaufen.

Dadurch gestaltet sich die Korrosionsbruttoreaktion (Gl. 3-3) als Überlagerung von insgesamt vier Teilreaktionen mit den jeweils entsprechenden Teilströmen und Gleichgewichtspotentialen.



In Abbildung 3-5 sind die Überlagerung der jeweiligen Teilstromkurven dargestellt. Auf der Abszisse von links nach rechts verläuft steigend das Potential ε während auf der Ordinate die Stromdichte j aufgetragen ist. Wie bereits in Abbildung 3-3 entspricht die positiv aufgetragene Stromdichte \bar{j} den anodischen Teilstrom i_A , während die negative aufgetragene Stromdichte \bar{j} den kathodischen Teilstrom i_K entspricht. Die Indizes Me (Metall) bzw. H (Wasserstoff) bei den Stromdichten j weisen auf die Teilstromdichten der jeweiligen Reaktionen hin.

Wie bereits erwähnt, würden die Gleichgewichtsreaktionen bei unterschiedlichen Gleichgewichtspotentialen ablaufen. Da jedoch bei gleichmäßiger Korrosion das Potential an jeder Stelle der Metalloberfläche denselben Wert hat, verschieben sich die Gleichgewichtspotentiale der einzelnen Reaktionen hin zu einem gemeinsamen

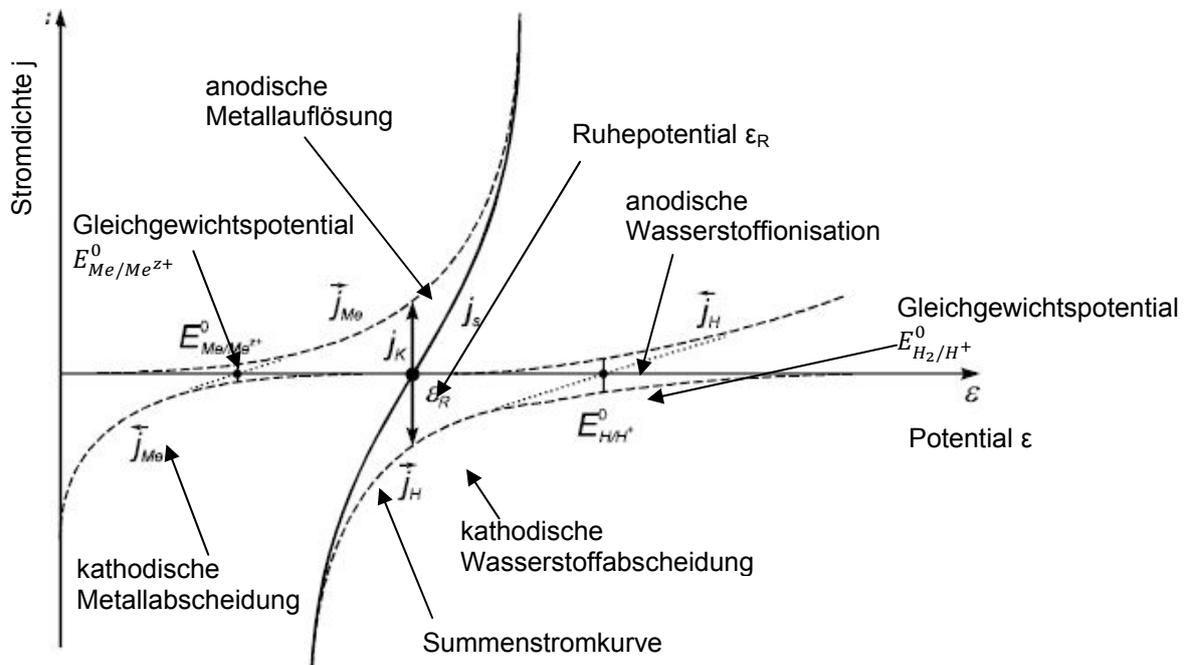


Abbildung 3-5: Vollständiges Stromdichte-Spannungsdiagramm eines unter Wasserstoffentwicklung korrodierenden Metalls (Mittemeijer, 2009)

Ruhepotential ϵ_R . Im gemeinsamen Ruhepotential ist die Summe aller Anodenströme und Kathodenströme wiederum 0. Weiters ist ersichtlich, dass im Ruhepotential ϵ_R die Teilstromdichten der kathodischen Metallabscheidung \vec{j}_{Me} , sowie der anodischen Wasserstoffionisation \vec{j}_H verglichen mit der anodischen Metallauflösung \vec{j}_{Me} und kathodischen Wasserstoffabscheidung \vec{j}_H vernachlässigbar klein sind. Das bedeutet, dass die, durch die anodische Metallauflösung, frei werdenden Elektronen (Gl. 3-4) durch die kathodische Wasserstoffabscheidung (Gl. 3-6) wieder reduziert werden. Es findet keine Metallabscheidung mehr am Metall statt und die Metallionen bleiben im Elektrolyten. Das Metall löst sich unter Wasserstoffbildung schrittweise auf. Die sich einstellende Gleichgewichtsstromdichte j_K im Ruhepotential ist proportional zur Korrosionsgeschwindigkeit. Je größer die Stromdichte im Ruhepotential, desto schneller korrodiert die Anode.

Wie bereits erwähnt, ist die Lage des Gleichgewichtspotentials der jeweiligen Reaktionen abhängig von den verwendeten Materialien und den Umgebungsbedingungen. So besitzen edlere Metalle wie Gold oder Kupfer höhere Gleichgewichtspotentiale und sind somit in den Stromdichte-Spannungsdiagrammen weiter rechts angesiedelt. (Abbildung 3-4 links). Auch das Potential der zweiten elektrochemischen Reaktion, wie zum Beispiel bei der Wasserstoffkorrosion kann durch sinkenden pH-Wert des Elektrolyten zu höheren Potenzialwerten verschoben werden (Abbildung 3-4 rechts).

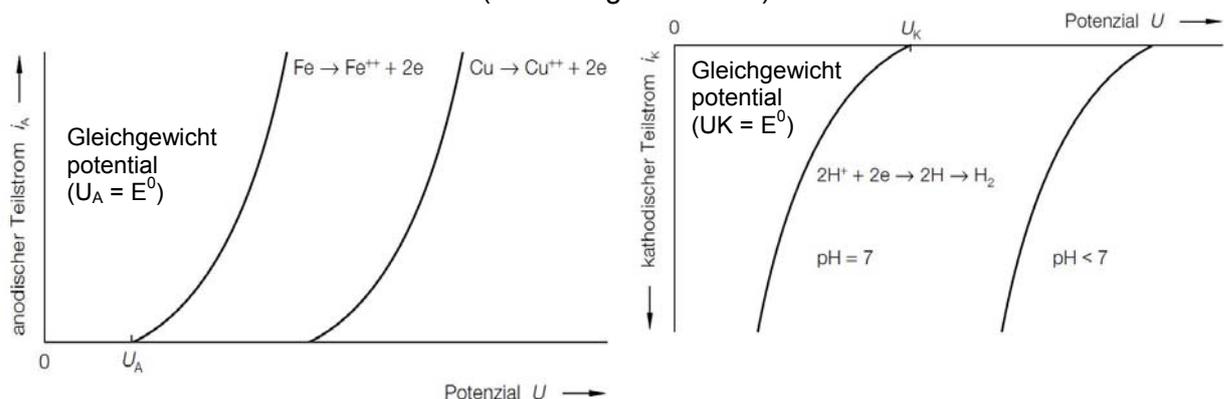


Abbildung 3-4: li.: Anodische Teilstromkurven für Cu und Fe; re.: Kathodische Teilstromkurven der H_2 -Korrosion in Abhängigkeit vom pH-Wert (Bargel, et al., 2008)

Aus diesen Kombinationsmöglichkeiten ergeben sich verschiedenen Ruhepotentiale bzw. Korrosionspotentiale mit unterschiedlich starken Korrosionsströmen. Das Ziel ist es, durch geeignete Maßnahmen, die Stromdichte im Ruhepotential so weit wie möglich zu verkleinern, oder gar zu verhindern. Abbildung 3-4 verdeutlicht noch einmal den Einfluss des Gleichgewichtspotentials und dem sich bei Wasserstoffkorrosion einstellenden Korrosionsstrom.

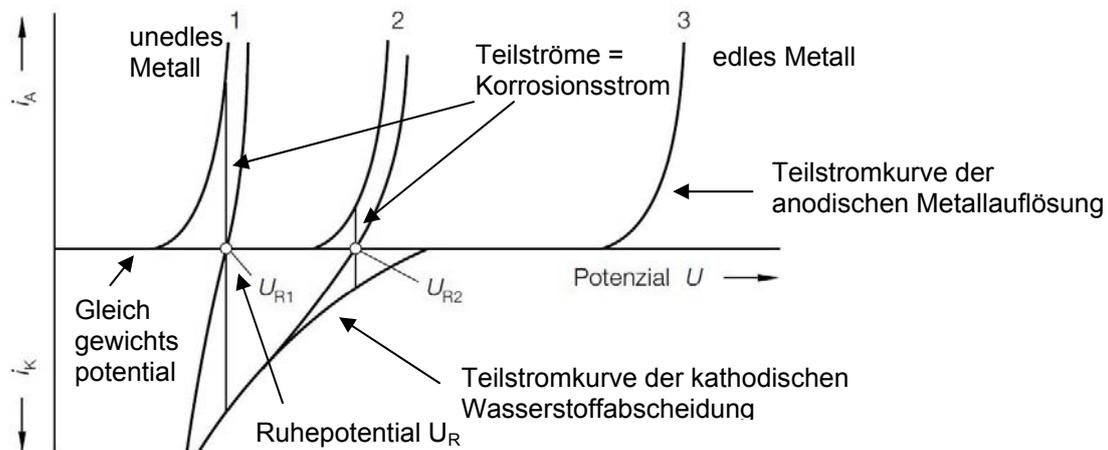
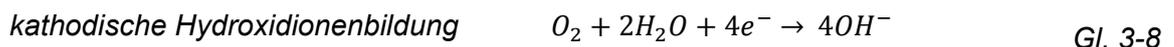


Abbildung 3-6: Summenstromkurven für verschiedene Metalle bei Wasserstoffkorrosion (Bargel, et al., 2008)

Für ein unedles Metall (Kurve 1) ergibt sich ein freies Korrosionspotential U_{R1} mit hohen Teilströmen. Das Metall wird schnell aufgelöst. Edlere Metalle werden weniger angegriffen, weil die Teilströme bei U_{R2} geringer sind (Kurve 2) oder sind beständig, weil sich kein Gleichgewichtszustand einstellen kann (Kurve 3).

Neben der Wasserstoffkorrosion kann noch die Sauerstoffkorrosion auftreten, die wesentlich häufiger vorkommt. Sie findet vorwiegend in neutralen oder schwach alkalischen Lösungen statt. Dabei wird der gelöste Sauerstoff durch Bildung von Hydroxidionen nach Gl. 3-8 reduziert. Da auch in diesem Fall, gleich wie bei der Wasserstoffkorrosion, die kathodische Reaktion überwiegt, wird auf die anodische Reaktion der Sauerstoffkorrosion verzichtet.



Warum die Sauerstoffkorrosion häufiger auftritt, ist bei Betrachtung der Teilstromkurve in Abbildung 3-7 ersichtlich. In einem großen Potenzialbereich ist der kathodische Teilstrom praktisch konstant, so dass sich mit vielen Werkstoffen Ruhepotentiale bzw. Korrosionspotentiale ausbilden können. Zusätzlich ist das Gleichgewichtspotential U_K dieser Reaktion so hoch, dass selbst edle Metalle wie Kupfer sich dabei anodisch auflösen können. Der kathodische Teilstrom i_K steigt mit der Höhe des Sauerstoffangebotes. Die Korrosion erfolgt also schneller, wenn im Elektrolyten viel Sauerstoff gelöst ist.

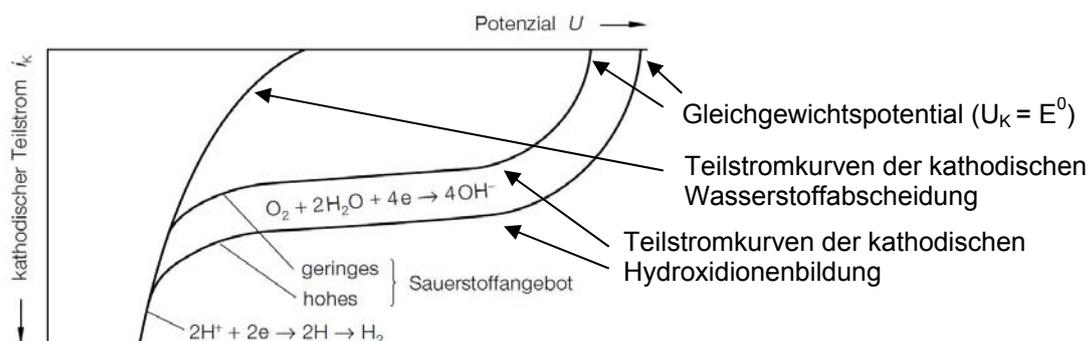


Abbildung 3-7: Kathodische Teilstromkurven bei Wasserstoff- und Sauerstoffkorrosion (Bargel, et al., 2008)

Auf Grund der zuvor beschriebenen möglichen Sauerstoffkorrosion müssten eigentlich sehr viele unserer Metalle sehr stark korrodieren. Warum sich dennoch nicht alle Metalle auflösen, ist auf die Bildung einer schützenden Deckschicht an der Metalloberfläche zurückzuführen. Metalle wie Fe, Cr, Al, Ti streben Wechselwirkungen mit Sauerstoff einzugehen. Dies führt dazu, dass die Metalloberfläche mit sehr dünnen Oxidfilmen überzogen wird. Diese Filme unterbinden vor allem die anodischen, teilweise auch die kathodischen Reaktionen, sodass das Metall nicht mehr korrodieren kann. Es verhält sich passiv, so gut wie ein Edelmetall.

Ob sich auf einer bestimmten Metalloberfläche tatsächlich eine Passivschicht ausbildet, hängt einerseits vom Material selbst und der resultierenden Lage des Gleichgewichtspotentials E^0 in der Stromdichte-Potentialkurve ab (Vgl. Abbildung 3-4), wie auch vom Elektrolyten selbst. Mit Hilfe der Stromdichte-Potentialkurve kann die Passivität gut nachvollzogen werden. In Abbildung 3-8 ist sie für eine FeCr-Legierung in H_2SO_4 dargestellt.

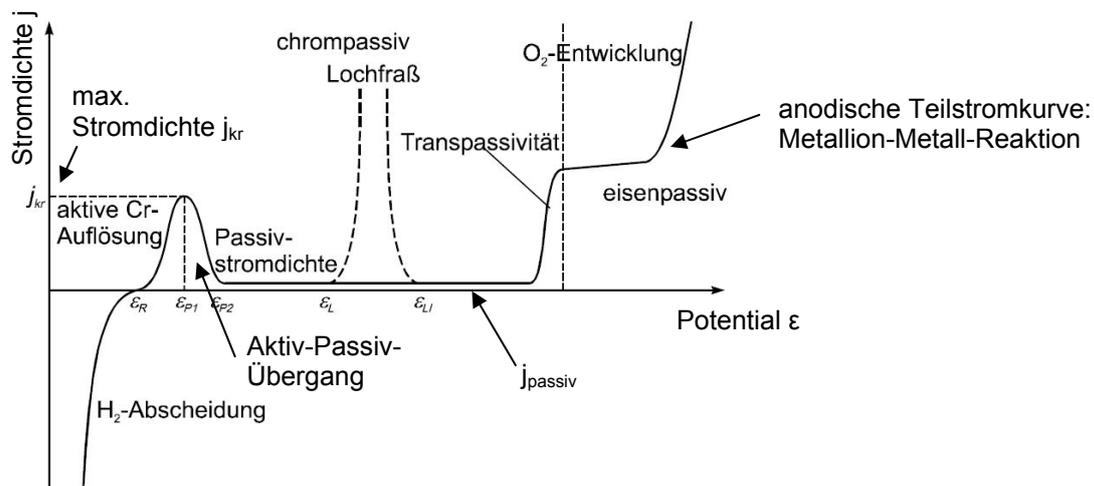


Abbildung 3-8: Stromdichte-Potential-Kurve einer FeCr-Legierung in H_2SO_4 (Mittemeijer, 2009)

Die anodische Teilstromkurve steigt wie üblich von links nach rechts im aktiven Bereich an (Vgl. Abbildung 3-4 links). Bei passivierbaren Metallen wird dann bei einer bestimmten maximalen Stromdichte j_{kr} der Aktiv-Passivübergangsbereich erreicht. Hier erfolgt die Ausbildung der Passivschicht. Die Stromdichte j sinkt mit steigendem Potential ϵ . Nach erfolgreicher Ausbildung der Passivschicht, stellt sich eine kleine Stromdichte j_{passiv} über einen Potenzialbereich, den „Passivbereich“ ein. In diesem Bereich ist die Metallauflösung relativ gering. Durch Zerstörung der Passivschicht kann erneut Metall aufgelöst werden, was in einem erneuten Stromdichteanstieg resultiert. Das Potential bei dem der Anstieg einsetzt, wird Durchbruchpotential (ϵ_L) genannt. Der Verlauf bei Lochfraß ist gestrichelt eingezeichnet. Wird das Potential ϵ_L überschritten, so tritt Lochfraß auf.

Es ist zu erwähnen, dass die anodische Teilstromkurve bei Verwendung des gleichen Materials bei einem anderen Elektrolyten als H_2SO_4 einen anderen Verlauf nehmen kann. Ob sich bei einem Metall nun eine wirksame Passivschicht aufbauen kann, hängt von der Lage des sich einstellenden gemeinsamen Ruhepotentials bzw. Korrosionspotentials der anodischen Teilstromkurve der Metallauflösung und der kathodischen Teilstromkurve der Sauerstoff- bzw. Säurekorrosion ab (Vgl. Abbildung 3-7, Abbildung 3-6).

Wie bereits erwähnt, sind Verletzungen der Passivschicht verheerend. Dadurch werden blanke Metallanoden freigelegt, die wegen der sofort einsetzenden anodischen Metallauflösung sehr stark korrodieren. Meistens kann auch keine neue Schutzschicht mehr gebildet werden und Lochfraßkorrosion tritt auf.

3.2 Lochfraßkorrosion

Lochfraßkorrosion tritt dann auf, wenn im Angriffsmittel Halogen-Ionen, wie Chlor oder Brom, vorhanden sind und keine mechanischen Belastungen ausgeübt werden. Sollte man nun, wie in Punkt 2.9.1 vorgeschlagen, Salze wie LiCl oder LiBr beimischen, ist verstärkt mit Lochfrass zu rechnen. Eine weitere Notwendigkeit für die Bildung von Lochkorrosion ist das Vorhandensein einer korrosionshemmenden Deckschicht (Passivschicht) an der Oberfläche des Metalls, wie sie bei hochlegierten, nichtrostenden CrNi Stählen vorkommt.

Durch örtliche Reaktion des Angriffsmittels (Chlor) wird die schützende Deckschicht mit Poren oder Fehlstellen unterbrochen. An diesen Fehlstellen bilden sich nun hochaktive lokale Anoden, während der intakte Bereich der Schicht die Kathodenfunktion unternimmt. Es tritt eine starke Auflösung des Metalls ein, und man kann ein schnelles Tiefenwachstum der Löcher beobachten. In Abbildung 3-9 links ist das Prinzip der Lochkorrosion dargestellt.

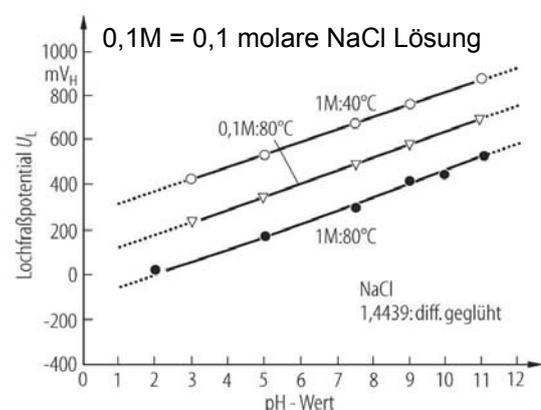
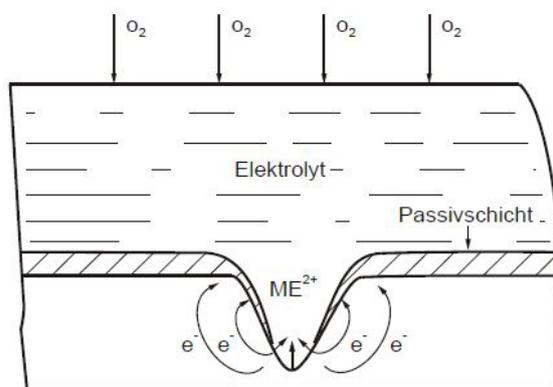


Abbildung 3-9:

li.: Prinzip Lochkorrosion (Roos, et al., 2005),

re.: Abhängigkeit des Lochfraßpotentials vom pH-Wert des Elektrolyten (Speckhardt, et al., 2005)

In Abbildung 3-9 rechts ist das Lochfraßpotential (Potential bei dem der Stromanstieg auftritt, Vgl. Abbildung 3-8) in Abhängigkeit des pH-Wertes des Elektrolyten für verschiedene Temperaturen und Halogenionenkonzentrationen (M) dargestellt. Man erkennt, dass sich das Lochfraßpotential bei steigenden Temperaturen und steigender Halogenionenkonzentration zu niedrigeren Potentialwerten verschiebt.

Ob nun Lochkorrosion auftritt, hängt wie bereits erwähnt, von dem sich einstellenden gemeinsamen Ruhe- bzw. Korrosionspotential ab. Ist dies negativer (unedler, weiter links) als das Lochfraßpotential (U_L bzw. ϵ_L) so tritt keine Korrosion ein. Zur Verhinderung von Lochfraß ist somit eine Verschiebung des Lochfraßpotential zu edleren Potentialen (weiter nach rechts) vorteilhaft.

3.3 Spannungsrissskorrosion (SpRK)

Durch einen ähnlichen elektrochemischen Prozess wie beim Lochfrass wird auch die Spannungsrissskorrosion (SpRK) bei passivierbaren Stählen eingeleitet. 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 Störung wird verursacht entweder vom Korrosionsmittel selbst oder durch spezielle Gefügeausbildung.

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 in zwei Phasen geteilt werden, nämlich in die Phase der Rissbildung und die der Rissaubreitung. In Abbildung 3-10 ist der Vorgang schematisch dargestellt.

- In der Ausgangslage ist der Werkstoff vollständig mit einer Passivschicht, hier allgemein als Oxidfilm bezeichnet, überzogen.
- Die Passivschicht 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 Passivschicht 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 Passivschicht wieder aufreißen lässt. Ist keine Zwischenrepassivierung möglich, dann erfolgt der Angriff kontinuierlich in die Tiefe und der Riss breitet sich mit steigender Geschwindigkeit aus.

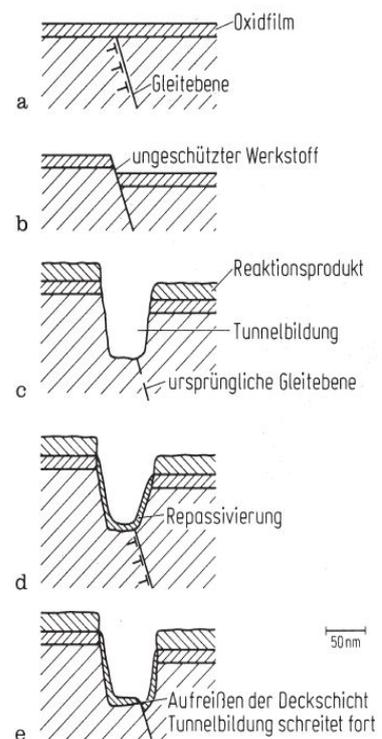


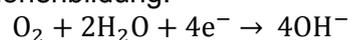
Abbildung 3-10:
Ablauf der SpRK (Speckhardt, et al., 2005)

In Abbildung 3-11 ist der Mechanismus der SpRK in Verbindung mit lokaler elektrochemischer Korrosion dargestellt.

Metallauflösung:



Hydroxidionenbildung:



Wasserstoffabscheidung:

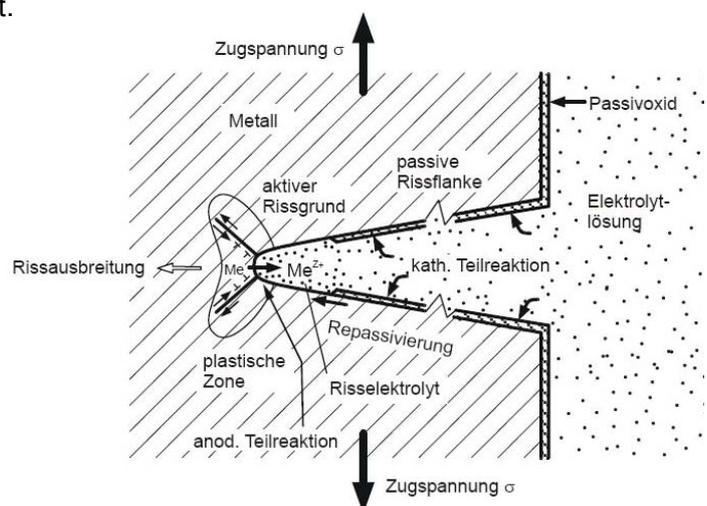
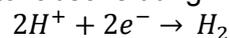


Abbildung 3-11:
Mechanismus der SpRK (Roos, et al., 2005)

Durch das Zusammenwirken von lokaler Korrosion und statischer mechanischer Beanspruchung (Zugspannungen oder Eigenspannungen) entstehen nach der lokalen Durchdringung der Passivschicht durch Halogenionen Risse, die in kurzer Zeit große Wanddicken durchdringen können. Gefährdet sind vor allem nicht gegläute Schweißnähte. Die notwendigen Voraussetzungen zum Auslösen der SpRK sind die gleichen wie beim Lochfraß-Potential. Durch die im Material herrschenden Spannungen wird jedoch das Potential zu unedleren Werten verschoben und die Bedingungen zum Auslösen der Rißbildung im Vergleich zu Lochfraß werden leichter erfüllt.

Abbildung 3-12 stellt den Einfluss von Spannungen in Proben in einer 0,1% NaCl-Lösung an Hand von Strom-Spannungskurven dar. Man erkennt, dass der Stromanstieg, bei der unter Zug genommenen Probe, bei einem weit früheren Potential als bei der lösungsgeglühten Probe auftritt. Dadurch werden die Bedingungen zum Auslösen der Rißbildung im Vergleich zu Lochfraß leichter erfüllt.

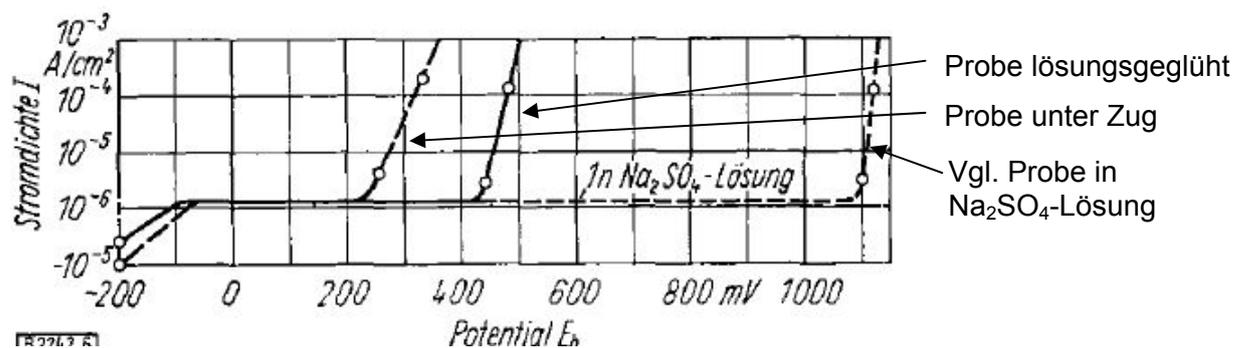


Abbildung 3-12: Einfluss von Zugspannungen auf den Verlauf der Strom-Spannungskurven in 0,1 % NaCl-Lösung, pH=7 (Gräfen, et al., 1967)

Tabelle 3-1 gibt die Versuchsergebnisse an einer Reihe hochlegierter Stähle und Nickellegierungen in einer Lösung von Wasser mit 100 ppm Chlorid und 50 ppm Sauerstoff bei 300°C wieder. Der Unterschied der längeren Standzeiten gegenüber dem 18/11 CrNi Stahl und die geringere Empfindlichkeit mit steigendem pH-Wert ist deutlich ersichtlich. Wirklich unempfindlich ist aber erst eine Nickellegierung mit 77% Ni und 15% Cr („Inconel“).

Tabelle 3-1: SpRK-Empfindlichkeit verschiedener hochlegierter Stähle und Nickellegierungen in Wasser mit 100 ppm Chlorid und 50 ppm Sauerstoff bei 300°C (Gräfen, et al., 1967)

Werkstoff	pH-Wert	Bruchzeit
18/11 CrNi	2,8	100 h
	6,5	200 h
	10,5	200 h
20/29 CrNi 3 Cu 2 Mo	2,8	<100 h
	10,5	feine Anrisse nach 2000 h
19/40 CrNi 2 Cu 3 Mo	2,8	< 300 h
	6,5	< 100 h
	10,5	< 2000 h
15/77 CrNi 7 Fe	2,8	keine Risse nach 2000 h
	6,5	keine Risse nach 1000 h
	10,5	keine Risse nach 1300 h
21/32 CrNi Rest Fe	2,8	< 500 h
	6,5	feine Anrisse nach 2000 h
	10,5	keine Risse nach 2000 h
26/5 CrNi 3 cu 2 Mo	2,8	< 500h
	10,5	feine Anrisse nach 2500 h

Doch nicht nur in Umgebungen von Halogen-Ionen können Cr/Ni-Stähle eine Empfindlichkeit gegenüber SpRK zeigen. Auch durch Einwirkung von Natronlauge bei Austenitstählen kann SpRK auftreten und ist somit bei $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ Absorptionswärmepumpen mit Zusätzen von NaOH von bis zu 20% von Bedeutung. SpRK tritt jedoch erst bei höheren Temperaturen, die entweder beim oder über dem Siedepunkt der Lösung liegen, auf.

Abbildung 3-13 zeigt die Bereiche für das Auftreten von SpRK verschiedener nichtrostender Stähle, Nickellegierungen sowie von unlegiertem Stahl in unterschiedlicher Konzentration von NaOH in Wasser. Wie an Hand der Abbildung ersichtlich ist, kann bei der Verwendung eines üblichen 18/8-Cr/Ni-Stahles (1.4301) in Hinblick auf den Einsatz in einer Absorptionswärmepumpe bei einer NaOH Konzentration von 20% und einer maximalen Temperatur von 160°C SpRK auftreten. Bei Verwendung eines 18/8/2-Cr/Ni/Mo-Stahles (1.4571) dürfte keine SpRK stattfinden.

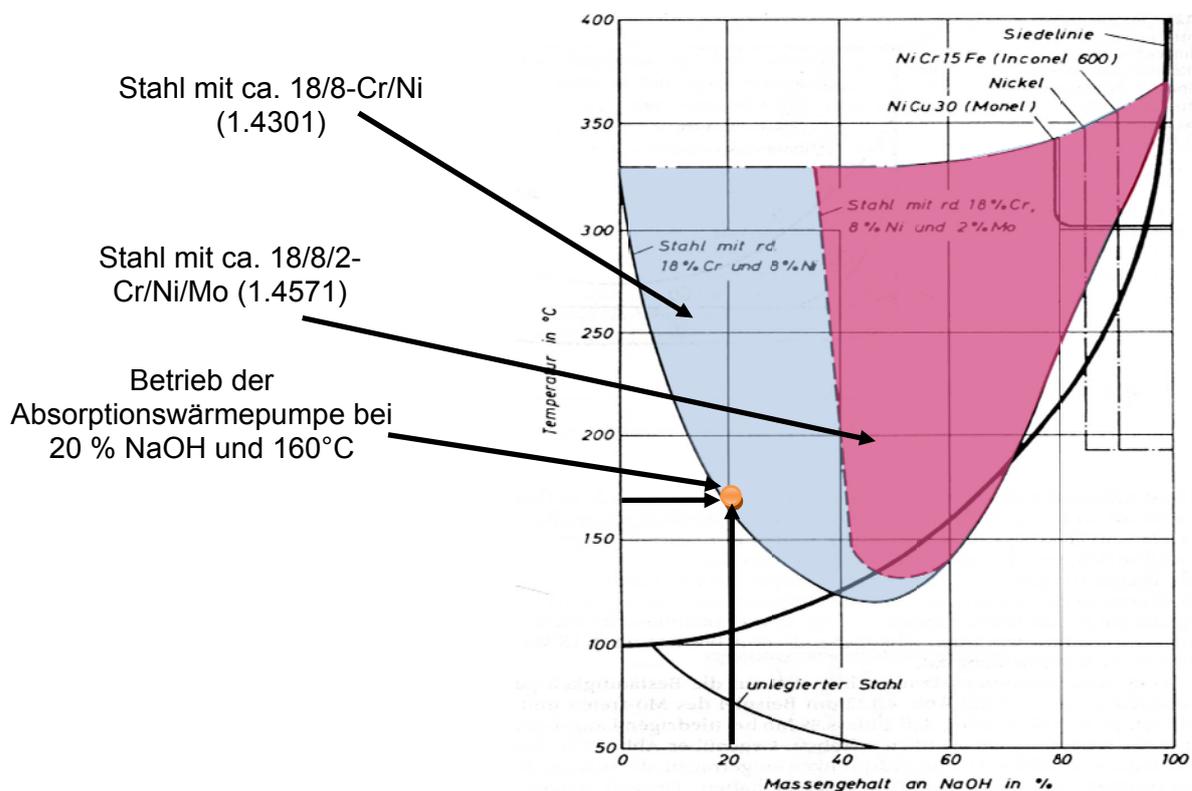


Abbildung 3-13: SpRK-Bereich verschiedener Werkstoffe in unterschiedlicher NaOH Konzentration in H_2O (Sommitsch, 2008)

3.4 Korrosionsuntersuchungen am Dreistoffgemisch $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O-NaOH}$

In den vorangegangenen Kapiteln wurde bereits ausführlich auf die verschiedensten Korrosionsformen eingegangen, die in Verbindung mit NaOH und Wasser, oder LiCl und Wasser auftreten können. Das Problem, das sich jedoch ergibt, ist, dass bei der Absorptionswärmepumpe nicht nur Wasser und NaOH in Kontakt mit dem Metall stehen, sondern auch noch Ammoniak (NH_3) im Gemisch enthalten ist. Eine Abschätzung des Korrosionspotentials ist daher schwierig, da nicht ausgeschlossen werden kann, dass durch die Anwesenheit von Ammoniak die Materialeigenschaften (wie z.B. Verhinderung der Deckschichtbildung, zusätzliche Redoxreaktion) verändert werden. Es können nur ungefähre Rückschlüsse vom binären System $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ oder $\text{NaOH-H}_2\text{O}$ auf das Korrosionsvermögen des Dreistoffgemisches gezogen werden.

Auch in der Literatur sind kaum Informationen über das Korrosionsverhalten des tertiären Stoffgemisches $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O-NaOH}$ verfügbar. Lediglich Untersuchungen von Steiu et al. (2008) besagen, dass sich unter Umgebungsbedingungen der Stahl AISI 316 in einer einlitrigen wässrigen Lösung mit 30% Ammoniak und 20 g NaOH eine Stromdichte von ungefähr $1,5 \cdot 10^{-6} \text{ A cm}^2$ einstellt, der einer geringen Korrosionsrate entspricht. Die Ergebnisse wurden mittels elektrochemischen Messungen erzielt.

Die elektrochemischen Messungen eignen sich gut zur Bestimmung des Korrosionspotentials, da kleine Korrosionsströme in kurzer Zeit gemessen werden können, während bei praktischer Durchführung von Korrosionstests die Feststellung von Korrosionserscheinungen Monate bis Jahre dauern könnten. Eine Methode zur elektrochemischen Messung stellt die potentiodynamische Polarisation dar. Das Ergebnis einer potentiodynamischen Polarisationsmessung ist die Stromdichte-Potential-Kurve des Metalls. Damit können mögliche Korrosionserscheinungen erkannt und beeinflusst werden. Die genaue Abfolge und Funktion ist in einschlägiger Literatur wie Kelly et al. (2003) beschrieben.

Auf Grund beschränkter Mittel und Zeit wurde auf den Einsatz von elektrochemischen Messungen jedoch verzichtet. Stattdessen wurden mehrere kleine Probenbehälter gebaut, um gravimetrische Messungen und Dichtheitsprüfungen an den Behältern vornehmen zu können. In Abbildung 3-14 sind solche Probenbehälter zu sehen.



Abbildung 3-14:

li.: Abmaße eines Probenbehälters; mi.: geöffneter Probenbehälter re.: Probenbehälter im Ofen

Je Behälter kamen eine Holländerverschraubung (1.4401), zwei Korbhakenböden, sowie 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.

In jeden Behälter wurden dann jeweils verschieden Materialproben (1.4301, 1.4571), die zuvor gravimetrisch erfasst wurden, eingebracht. Anschließend wurden die Probenbehälter mit den beinhaltenden Materialproben auf Dichtheit überprüft, vakuumisiert und schlussendlich mit verschiedenen $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O-NaOH}$ 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°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 3-2 zusammengefasst. Es ist zu erwähnen, dass sich die Massenkonzentrationen der einzelnen Bestandteile auf eine salzfreie Basis beziehen (Gl. 3-9 bis Gl. 3-11)

$$\text{Ammoniakanteil [\%]} \quad w_{NH_3} = \frac{m_{NH_3}}{m_{NH_3} + m_{H_2O}} \quad \text{Gl. 3-9}$$

$$\text{Wasseranteil [\%]} \quad w_{H_2O} = \frac{m_{H_2O}}{m_{NH_3} + m_{H_2O}} \quad \text{Gl. 3-10}$$

$$\text{NaOH-Anteil [\%]} \quad w_{NaOH} = \frac{m_{NaOH}}{m_{NH_3} + m_{H_2O}} \quad \text{Gl. 3-11}$$

Tabelle 3-2: Übersicht der realisierten Mischungen A bis J in den Probenbehältern

Probenbehälter	Konzentration			Versuchsdauer
	w_{NH_3}	w_{H_2O}	w_{NaOH}	
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

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 Passivschicht, an den Proben bei beiden Stahlsorten kein messbarer Materialabtrag statt. Lediglich eine schwarze Verfärbung an der oberen Hälfte der Proben konnte festgestellt werden (Abbildung 3-15 links). Diese Verfärbung konnte nur vom Ammoniak herrühren, da NaOH bei diesem Probenbehälter E nicht beigemischt wurde. Welche Reaktion oder Mechanismus dahinter steckt, konnte nicht geklärt werden. 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-hältigen Lösung kam. Aus diesem Grund wurden 2 Wochen vor Ende der

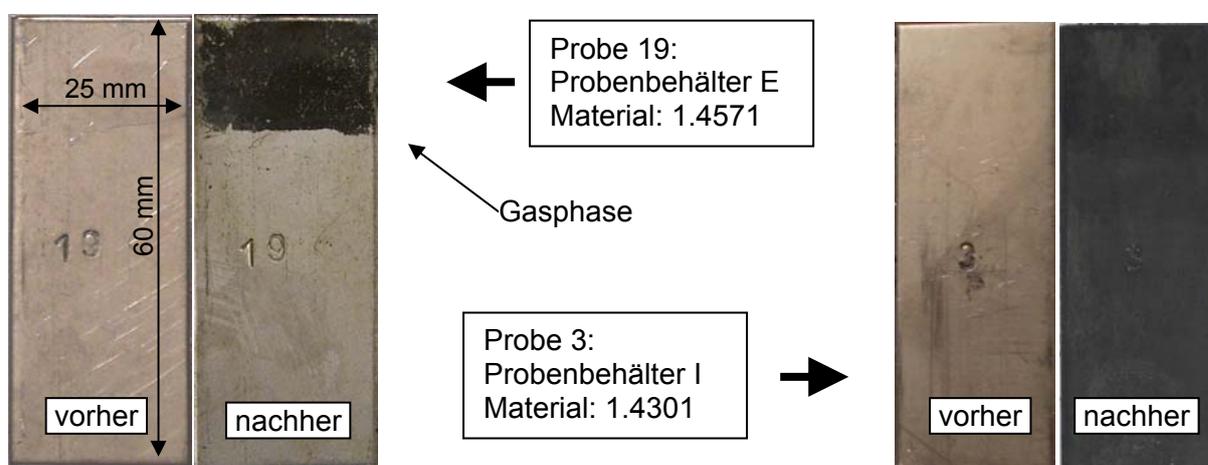


Abbildung 3-15: Proben mit Verfärbung durch NH_3 im vorher/nacher Vergleich (Probe E nach 3 Wochen, Probe I nach 5 Wochen)

Versuchsdauer die übrigen Behälter (A bis D, F und I) „niedergelegt“, sodass der flüssige Elektrolyt die obere Schweißnaht im Probenbehälter teilweise benetzen konnte. Das erklärt auch die vollständige Verfärbung der Materialproben im Behälter I.



Abbildung 3-16: Liegende Probenbehälter im Trockenofen nach Ablauf der Versuchsdauer

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 3-16).

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 20% NaOH Konzentration 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 3-17 sind die kleinen Undichtheiten der Probenbehälter I und C dargestellt.



Abbildung 3-17: li.: Probenbehälter I mit Korrosionsangriff Schweißnaht unten, re.: Probenbehälter C mit kleinen Punkten Schweißnaht oben

Die Undichtheiten können jedoch auch größer ausfallen, wie die Probenbehälter B und C zeigen. Beim Probenbehälter B kam es vor allem zu einem Angriff bei der Schweißverbindung zwischen Einfüllrohr und oberem Deckel (Abbildung 3-18 links). Die Schweißnähte dieser Verbindung sind in Abbildung 3-19 im Vorher/Nachher Vergleich gegenübergestellt. Bei dem Probenbehälter C kam es neben den zuvor erwähnten kleineren

Austritten auch zu einem größeren Leck bei der Verschraubung (Abbildung 3-18 rechts). Ob diese größeren Leckagen wirklich durch Spannungsrisskorrosion hervorgerufen wurden, oder nicht durch das Fließen der PTFE Dichtung sei dahingestellt. Auf jeden Fall weisen die kleinen Punkte bei den Schweißverbindungen eindeutig auf die gefürchtete Spannungsrisskorrosion hin.

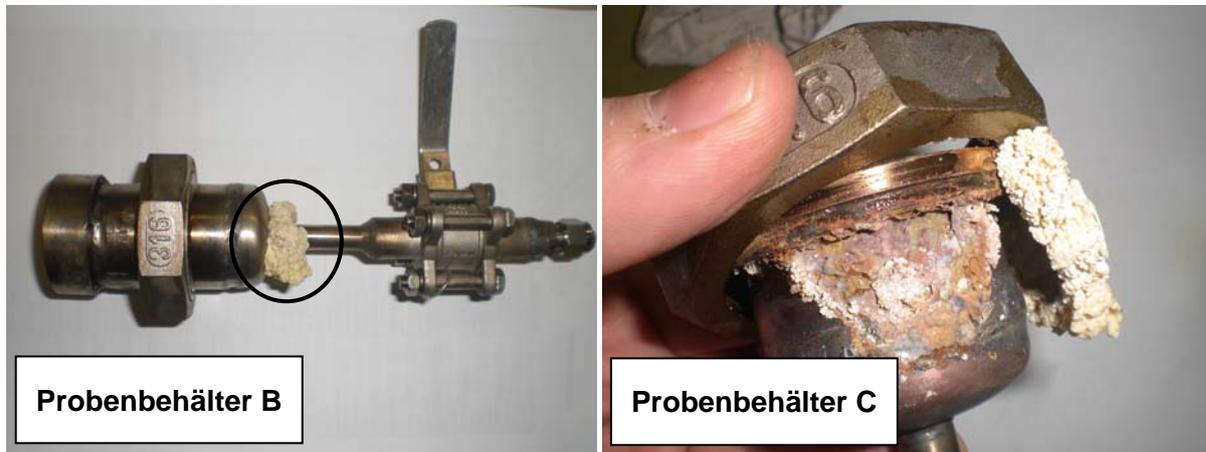


Abbildung 3-18: li.: Probenbehälter B mit Korrosionsangriff bei Rohranschluss, re.: Probenbehälter C mit Austritt bei Gewindeverschraubung

An den Proben in diesen Probenbehältern konnte aber kein Materialabtrag festgestellt werden. Lediglich die schwarze Verfärbung der gesamten Probe wurde beobachtet (Abbildung 3-15 rechts).

Diese Ergebnisse nähren die Vermutung, dass die Funktionstüchtigkeit des Teststandes durch Verwendung der Stähle 1.4301/1.4401/1.4571 für das Gemisch $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O-NaOH}$ bei einer Konzentration von bis zu 20% NaOH und maximalen Temperaturen von 160°C nicht ausreichend gewährleistet ist. Um die Anlage dennoch bei diesen Bedingungen betreiben zu können, ist voraussichtlich ein Korrosionsschutz notwendig. Dieser könnte neben der Beizung der Schweißnähte auch der Einsatz von Opferanoden oder einer externen Stromquelle sein. Ausführliche Informationen über wirksamen Korrosionsschutz finden sich in einschlägiger Literatur wie Speckhardt et al. (2005) oder Bargel et al. (2008).

In Abbildung 3-19 sind exemplarisch einige Fotos der Schweißverbindungen der Probenbehälter im Vorher/Nachher Vergleich gegenübergestellt. Die Schweißverbindung stellt die Verbindung „oberer Deckel-Anschlussrohr“ von innen dar. Die restlichen Fotos der weiteren Probenbehälter finden sich im Anhang A wieder. Man erkennt auch hier die schwarzen Verfärbungen durch das Ammoniak. Korrosionsangriffe an den Schweißverbindungen lassen sich aber von innen nicht erkennen. Zunderschichten, die durch den Schweißvorgang hervorgerufen wurden, finden sich sowohl vorher, als auch nachher.

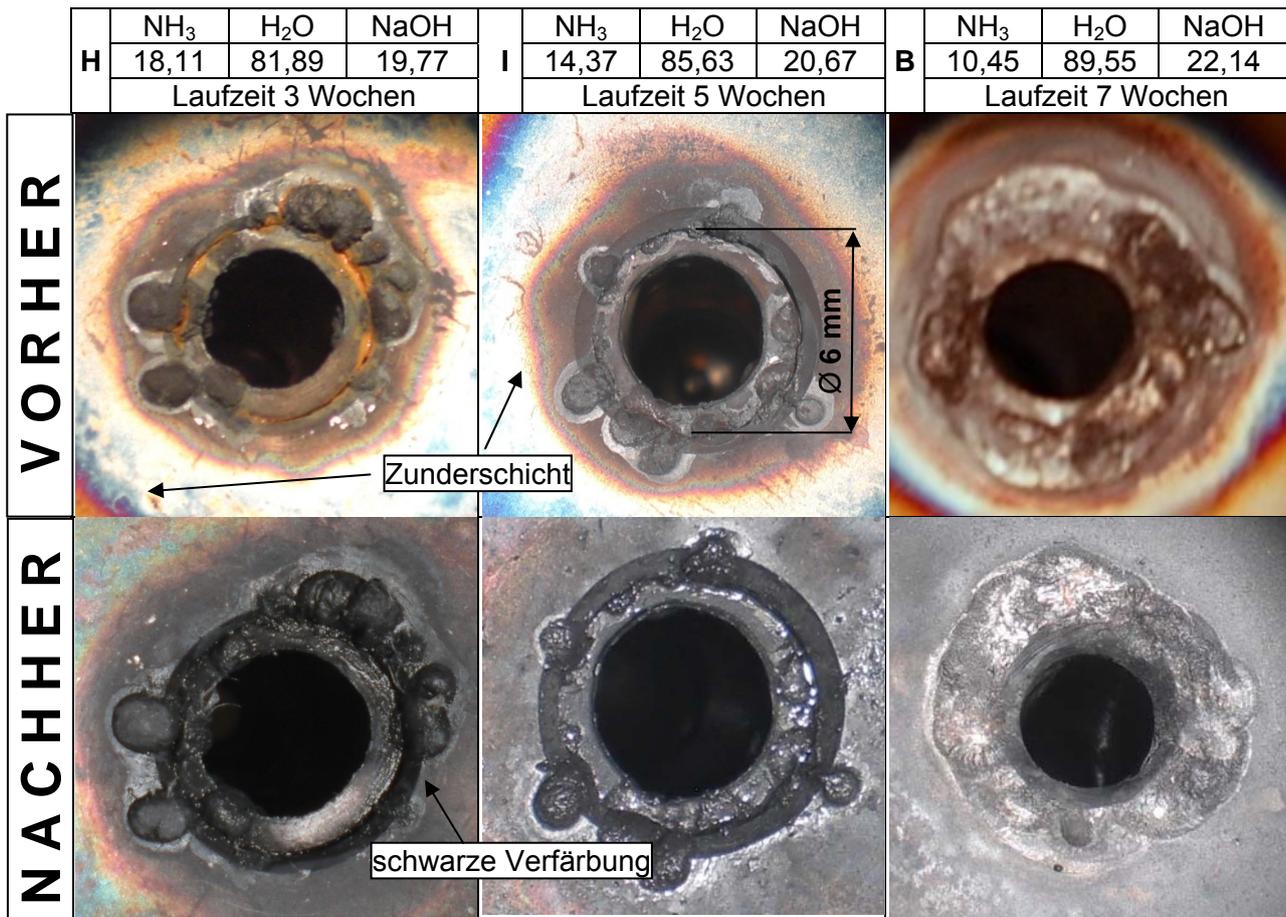


Abbildung 3-19: Fotos der Schweißverbindungen der Probenbehälter vor Testbeginn und nach Laufzeiten von 3, 5 bzw. 7 Wochen

4 AUFBAU DES TESTSTANDES

Dieses Kapitel beschreibt den realisierten AWP-Kreislauf, die Regelung der Prozessgrößen, sowie die einzelnen Komponenten des Teststandes. Die Auslegung der Komponenten war nicht Aufgabe der Diplomarbeit und wird aus Gründen der Vollständigkeit nur gestreift. Im Weiteren wird auch auf die benötigte Infrastruktur, wie die externen Wärmequellen bzw. -senken eingegangen.

4.1 Realisierte Prozessführung

Die Wahl der geeigneten Prozessführung hängt von vielen Parametern ab:

- Verdampfungstemperatur
- Generatortemperatur
- Absorber- und Kondensatortemperatur
- Eigenschaften des Stoffpaares
- Investitionskosten vs. Betriebskosten

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 erwähnten Zusätze von Alkalihydroxiden zum binären Stoffgemisch $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$.

Aus diesem Grund wurde auf aufwendige Verschaltungen und zusätzliche Bauteile zur Realisierung eines GAX (Generator-Absorber Heat Exchange) verzichtet und eine einstufige Absorptionswärmepumpe mit einem Lösungsmittelwärmetauscher (SHX), wie in Abbildung 4-1 dargestellt, realisiert.

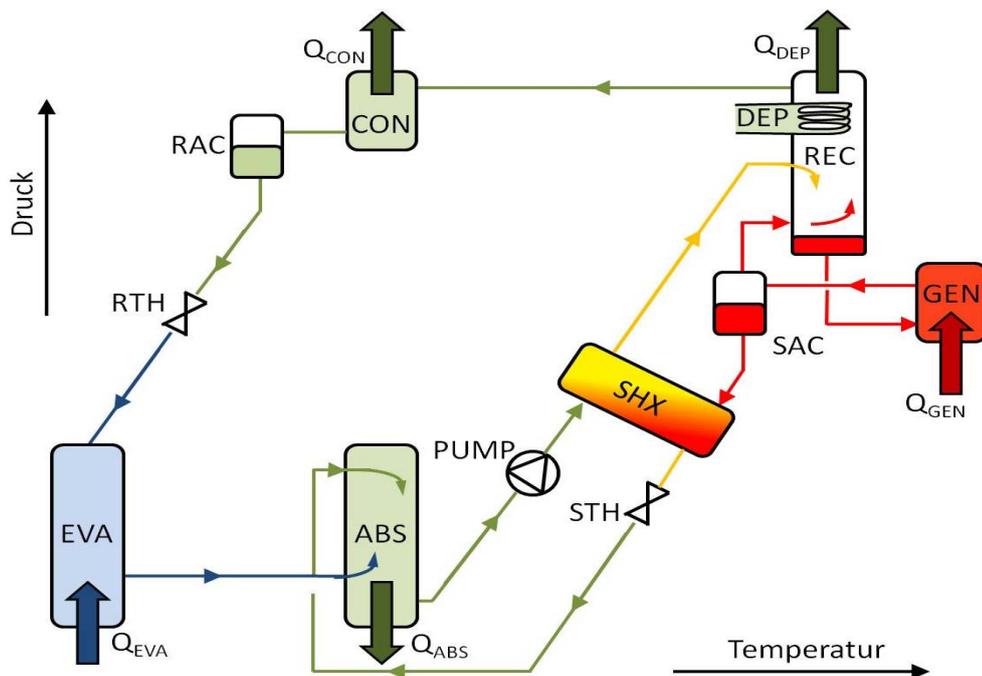


Abbildung 4-1: Prozessführung AWP-Teststand

4.2 Regelung der Prozessgrößen

Wie in der Einleitung 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 Ammoniakkonzentration 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 Generators 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 \dot{m}_{ref} und der armen Lösung \dot{m}_{pso} ergibt sich bei stationärem Betrieb der Massenstrom der reichen Lösung \dot{m}_{rso} aus Gl. 4-1. Aus den Massenströmen und zwei Konzentrationen wie z.B. ξ_{rso} und ξ_{pso} ergibt sich die dritte Konzentration ξ_{ref} aus Gl. 4-2.

$$\dot{m}_{rso} = \dot{m}_{pso} + \dot{m}_{ref} \quad \text{Gl. 4-1}$$

$$\dot{m}_{rso} * \xi_{rso} = \dot{m}_{pso} * \xi_{pso} + \dot{m}_{ref} * \xi_{ref} \quad \text{Gl. 4-2}$$

Die Regelung der einzelnen Größen wird an Hand Abbildung 4-2 erklärt.

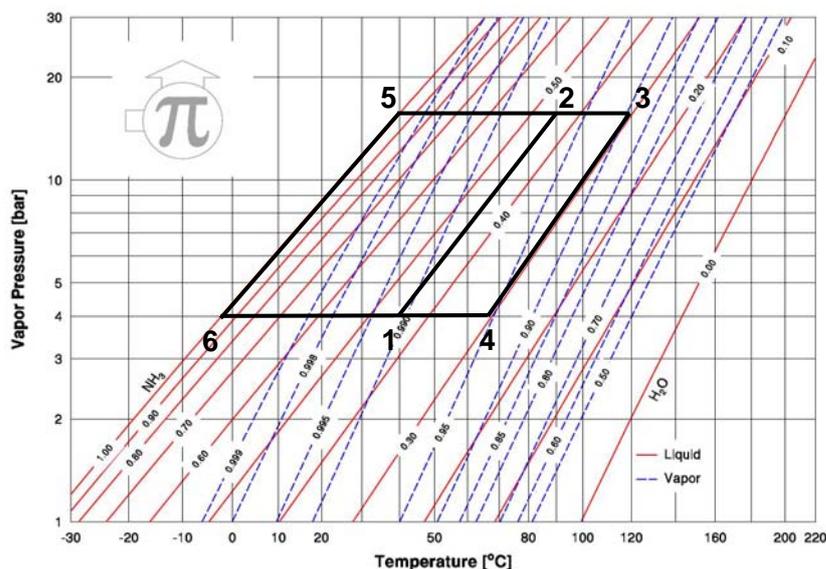


Abbildung 4-2: Darstellung eines einstufigen AWP-Prozesses im log p vs. 1/T Diagramm (Diagrammquelle: <http://mrc-eng.com/aquaammonia.htm>, [14.12.09. 12:40])

4.2.1 Regelung der Konzentration der armen Lösung

Die Konzentration der armen Lösung (Vgl. Punkt 3 in Abbildung 4-2) hängt vom Temperatur- und Druckniveau am Austritt aus dem Generator ab. Da der Hochdruck durch die Kondensationstemperatur des Kältemittels vorgegeben ist, stellt sich die Konzentration der armen Lösung entsprechend der Generatortemperatur ein (3), die wiederum durch die Heizwassertemperatur geregelt werden kann. Möchte man nun die Entgasungsbreite (Differenz der Ammoniakkonzentration zwischen Punkt 2 und 3) variieren, so stehen zwei Möglichkeiten zur Auswahl:

a) Ist die Temperatur des Kühl- und Kaltwassers vorgegeben, so stellt sich am Austritt des Absorbers eine der Absorbertemperatur und dem Niederdruckniveau entsprechende Ammoniakkonzentration ein (Punkt 1). Durch die Druckerhöhung und den Zwischenwärmetauscher (1 - 2) bleibt die Konzentration konstant. Die Konzentration im Punkt 2 entspricht somit der im Punkt 1. Die Entgasungsbreite kann in diesem Fall nur durch Variation der Generatortemperatur beeinflusst werden. Wird die Generatortemperatur gesenkt, so verkleinert sich bei konstanter Kühlwassertemperatur die Entgasungsbreite, und der Punkt 3 wandert nach links.

b) Im Fall einer fixierten Generatortemperatur, kann durch Variation der Kühlwassertemperatur die Entgasungsbreite beeinflusst werden. Senkt man die Kühlwassertemperatur, so kann mehr Ammoniak in der reichen Lösung absorbiert werden (1 und 2 wandern nach links) und die Entgasungsbreite wird größer.

Je nach den vorgegebenen Rahmenbedingungen ist eine bestimmte Entgasungsbreite für die Effizienz des Prozesses optimal. Moser (2008) hat ein, aus Messdaten generiertes, Berechnungsmodell, basierend auf dem Temperaturniveau des Verdampfers und des Kondensators, zur Bestimmung der optimalen Generatortemperatur verwendet. Ein solches Modell könnte auch hier zum Einsatz kommen.

4.2.2 Regelung der Konzentration des Kältemittels

Die Ammoniakkonzentration des Kältemittels (Vgl. Punkt 5 in Abbildung 4-2) hängt in erster Linie von der Kombination der Generatortemperatur 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 Generatortemperatur 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. Eine genaue Beschreibung und detaillierte Zeichnungen sind in Kapitel 4.3.6 zu finden.

4.2.3 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 eine größere oder kleinere Temperaturgleitung 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 -austritt.

In Bezug auf den Teststand wurde ein Magnet-Expansionsventil (RTH) eingebaut, das mit Hilfe einer Pulsbreitenmodulation die Temperaturdifferenz regelt. Es ist zu erwähnen, dass für den verwirklichten Teststand keine, der Größe entsprechende, Drossel marktverfügbar war. Die Kältemitteldrossel ist deshalb zu groß dimensioniert und regelt im Bereich von ca. 0 bis 30% Öffnung.

4.2.4 Regelung des Lösungsmittelmassenstroms

Im Lösungsmittelkreis kann 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. 4-1 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 Füllstandsbehälter, der zwischen Absorber und Lösungsmittelpumpe angeordnet ist. Der Sollwert wird von außen vorgegeben und kann z.B. ein Füllstandspegel 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 Füllstandsbehälter. 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.

Es ist zu erwähnen, dass die Leistung bei konstanter Drehzahl auch mit Hilfe der Generatortemperatur geregelt werden könnte. Eine detaillierte Beschreibung des Lastverhaltens bei konstantem Massenstrom wird von Ziegler (1997) gegeben.

4.3 Komponenten

In diesem Kapitel werden alle Komponenten beschrieben, die zur Realisierung des in Abbildung 4-1 dargestellten Kreislaufes, von Nöten sind. Beginnend bei den Hauptkomponenten Verdampfer, Absorber, Rektifikationskolonne und Dephlegmator, Generator und Kondensator, erfolgt dann anschließend die Beschreibung der Lösungsmittelpumpe, Lösungsmitteldrossel, Kältemitteldrossel und der einzelnen Sammelbehälter.

Es ist darauf hinzuweisen, dass die Auslegung der Komponenten nicht Teil der Diplomarbeit war. Die Kriterien, nach denen die Auslegung erfolgte, sind aus Gründen der Vollständigkeit jedoch hier auch mitdokumentiert.

4.3.1 Verdampfer (EVA)

Für die Verdampfung des Kältemittels können grundsätzlich verschiedene Bauarten eingesetzt werden. Im Fall von Absorptionsanlagen, die mit Ammoniak und Wasser arbeiten, gelangt aber, selbst bei ausreichender Rektifikation, immer etwas Wasser in den 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 Konstruktionszeichnung findet sich im Anhang B wieder. Die Funktion und Konstruktion wird an Hand Abbildung 4-3 erläutert. Hauptbestandteile des Verdampfers sind zwei unterschiedlich große, ineinander geschobene Rohre ($\varnothing 48,3 \times 3 \text{ mm}$ und $\varnothing 21,3 \times 3 \text{ mm}$) und ein Verteilstück ($\varnothing 21,3 \times 1 \text{ mm}$; Abbildung 4-3 Detail A), das eine gleichmäßige Fallfilmbenetzung garantieren soll.

Tritt nun flüssiges Kältemittel durch den Kältemittelintritt ($\varnothing 10,2 \times 2 \text{ mm}$), durch das Verteilstück, ein, so fließt die zu verdampfende Flüssigkeit als zusammenhängender Flüssigkeitsfilm über die Außenfläche des dünneren Rohres ($\varnothing 21,3 \times 2 \text{ mm}$) 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 ($\varnothing 10,2 \times 2 \text{ mm}$) in die nächste Komponente, den Absorber. Zusätzlich wurden am Innenrohr auf der Außenseite Wendeln angebracht ($\varnothing 1,5 \text{ mm}$, $\pm 24^\circ$). Sie sollen zu einer besseren Benetzung des Fallfilms auf der Kältemittelseite führen. (Abbildung 4-3 Detail A)

Um den Wärmeübergang auf der Kaltwasser-Seite zu verbessern, wurde der Durchgangsquerschnitt des Innen-Rohres ($\varnothing 21,3 \times 2 \text{ mm}$) durch Einbau eines noch kleineren Rohres ($\varnothing 10,2 \times 2 \text{ mm}$) und einer Wendel ($\varnothing 2,5 \text{ mm}$, $\pm 43^\circ$; Abbildung 4-3 Detail A) reduziert.

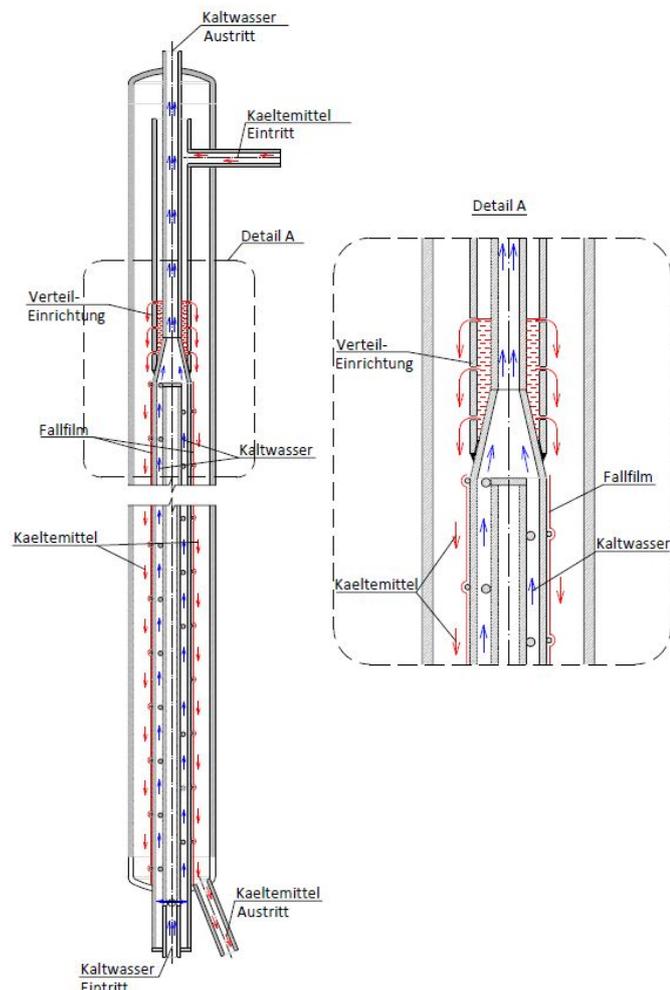


Abbildung 4-3: Schema Fallfilm-Verdampfer (Detail A Wendeln und Verteilstück)

Das Verteilstück ist im Detail A (Abbildung 4-3), wie auch in Abbildung 4-4 zu sehen. In Abbildung 4-4 ist von links nach rechts das Innenrohr ($\varnothing 21,3 \times 2 \text{ mm}$), das Verteilstück ($\varnothing 21,3 \times 1 \text{ mm}$) und das Außenrohr ($\varnothing 48,3 \times 3 \text{ mm}$) 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 Kältemittelintritt 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.

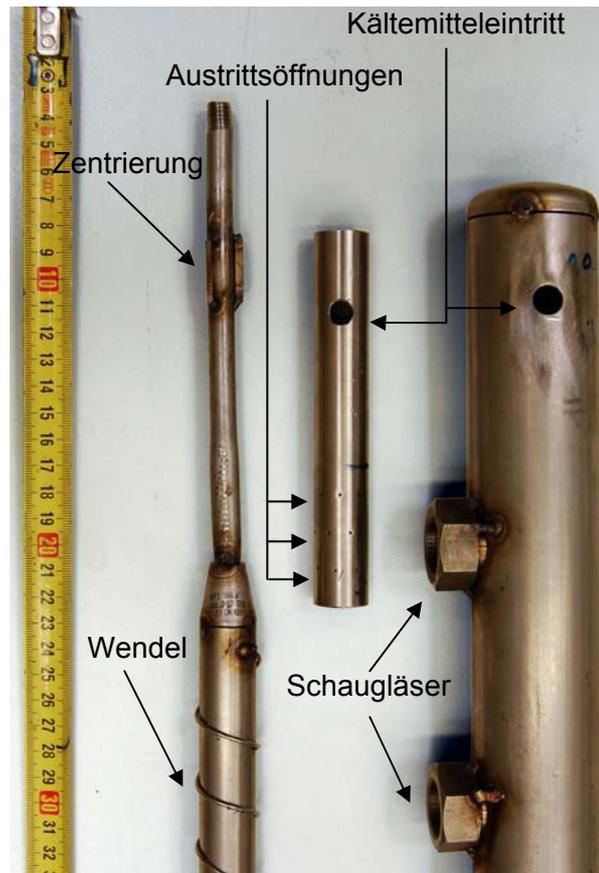


Abbildung 4-4: Innenrohr, Verteilstück und Außenrohr (EVA)

In Abbildung 4-4 rechts ist noch das größere Außenrohr mit der Bohrung für den Kältemittelintritt 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 eingebaut.

Die Auslegung der Wärmeleistung \dot{Q} des Verdampfers erfolgte vereinfacht, unter der Annahme einer konstanten Kältemitteltemperatur, nach Gl. 4-3 (Polifke, et al., 2005)

$$\dot{Q} = \frac{2 * \pi * H * \Delta T_{log}}{\frac{1}{\alpha_L * r_a} + \frac{1}{\lambda_{EVA}} * \ln \frac{r_a}{r_i} + \frac{1}{\alpha_w * r_i}} \quad \text{Gl. 4-3}$$

mit

ΔT_m logarithmische Temperaturdifferenz, [K]

- r_a Außen-Radius des Rohres, [m]
 r_i Innen-Radius des Rohres, [m]
 λ_{EVA} Wärmeleitzahl des Rohres, [W/(m·K)]
 α_W Wärmeübergangszahl für Kaltwasser, [W/(m²·K)]
 α_L Wärmeübergangszahl für Fallfilm, [W/(m²·K)]

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

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

Tabelle 4-1: Wärmeübergangszahlen für Verdampfer

Größe	Wert		Einheit
	$\Delta T_{log} = 5 \text{ K}$	$\Delta T_{log} = 15 \text{ K}$	
Kältemittelmassenstrom	1	20	kg/h
Wärmeübergangszahl Fallfilm α_L	9340	3349	W/(m ² K)
Wärmeübergangszahl Kaltwasser α_W	4097	3926	W/(m ² K)
Wärmeleitzahl λ_{EVA}	45	45	W/(m K)
UA	184	148	W/K
Leistung \dot{Q}	920	2230	W

Es zeigt sich, dass bei dem verwendeten Rohr (\emptyset 21,3 x 2 mm) bei kleinen Kältemittelmassenströmen der Wärmeübergang des Kaltwassers am wichtigsten ist. Bei höheren Massenströmen kommt schließlich noch der Wärmeübergang des Fallfilms zur Geltung. Der Einfluss der Wärmeleitzahl ist sehr gering.

4.3.2 Absorber (ABS)

Grundsätzlich lassen sich die in AWP-Prozessen verwendeten Absorber in zwei Bauarten einteilen: Blasenabsorber und Fallfilmabsorber (siehe Niebergall (1981), Gmehling et al (1996)). Für den Teststand wurde ein Fallfilmabsorber vorgesehen, da bei diesem Typ mit keinen hydraulischen Problemen 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 4-5 dargestellt. Der Aufbau ähnelt dem zuvor beschriebenen Verdampfer. Sie unterscheiden sich lediglich in ihrer Größe. Die Konstruktionszeichnung findet sich im Anhang B wieder.

Die arme Lösung strömt durch einen Anschluss in das Verteilstück ein. In dieser wird durch, in drei Reihen, angeordnete Öffnungen (Abbildung 4-5 Detail A) die arme Lösung gleichmäßig auf der Außenseite des Innenrohres (\emptyset 33,7 x 3,2 mm) verteilt und rieselt entlang dem Innenrohr nach unten. Zur Verbesserung der Fallfilmbenetzung wurde wiederum eine Wendel (\emptyset 1,5 mm, $\pm 16^\circ$; Abbildung 4-5 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 ($\varnothing 33,7 \times 3,2$ 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 ($\varnothing 21,3 \times 3,2$ mm) und einer Wendel ($\varnothing 1,5$ mm, $\pm 24^\circ$; Abbildung 4-5 Detail A) reduziert.

Um die optische Betrachtung des Fallfilms zu ermöglichen und den Einfluss der starken Basen wie NaOH auf die Fallfilmbenetzung feststellen zu können, wurden entlang dem Absorber wiederum vier Schaugläser eingebaut.

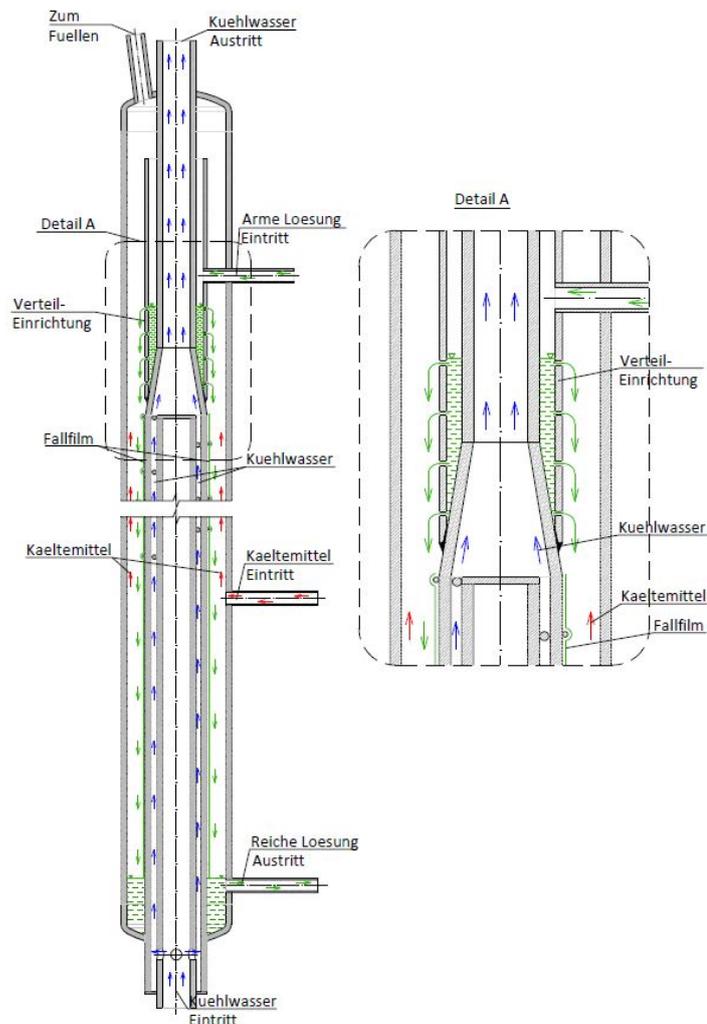


Abbildung 4-5: Schema Fallfilm-Absorber (Detail A Verteilstück und Wendeln)

Die Auslegung der Wärmeleistung \dot{Q} des Absorbers erfolgte nach Gl. 4-3. Die Wärmeübergangszahlen für das Kühlwasser α_W wurden nach dem VDI-Wärmeatlas (2006) Kapitel Ga für gerade Rohre berechnet und für die Wärmeleitfähigkeit λ_{ABS} von hochlegiertem Stahl wurde ein Wert von 45 W/(m K) (Grote, et al., 2005) gewählt.

Für die Berechnung des Wärmeübergangs im Fallfilmabsorber α_L 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 NH_3 -Konzentration von 30-40% ein Minimum aufweist.

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

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

Der Massenstrom der armen Lösung, die mit Hilfe von ASPEN PLUS berechnet wurde, liegt zwischen 3 und 30 kg/h. Für die beiden oben erwähnten Fälle wurden dann noch jeweils die restlichen Kennzahlen ermittelt, nämlich bei einer Temperaturdifferenz von 10 K und 25 K im Absorber. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4-2 zusammengefasst.

Tabelle 4-2: Wärmeübergangszahlen im Fallfilm-Absorber

Größe	$t_{\text{rso, ABS out}} = 20^\circ\text{C}$ $t_{\text{pso ABS in}} = 30^\circ\text{C}$ $\xi_{\text{rso}} = 40\%$	$t_{\text{rso ABS out}} = 55^\circ\text{C}$ $t_{\text{pso ABS in}} = 65^\circ\text{C}$ $\xi_{\text{rso}} = 45\%$	$t_{\text{rso ABS out}} = 20^\circ\text{C}$ $t_{\text{pso ABS in}} = 45^\circ\text{C}$ $\xi_{\text{rso}} = 40\%$	$t_{\text{rso ABS out}} = 55^\circ\text{C}$ $t_{\text{pso ABS in}} = 80^\circ\text{C}$ $\xi_{\text{rso}} = 45\%$	Einheit
Rieselmenge	3	30	3	30	kg/h
Wärmeübergang Fallfilm α_L	398	1418	398	1418	W/(m ² K)
Wärmeübergang Kühlwasser α_W	2688	4784	1929	5696	W/(m ² K)
Wärmeleitfähigkeit λ	45	45	45	45	W/(m K)
ΔT_{log}	8,4	8,4	23,5	23,5	K
UA	63	183	59	190	W/K
Leistung \dot{Q}	526	1538	1385	4469	W

4.3.3 Lösungsmittelpumpe

Für NH₃-H₂O Absorptionswärmepumpen 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 NH₃-H₂O-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

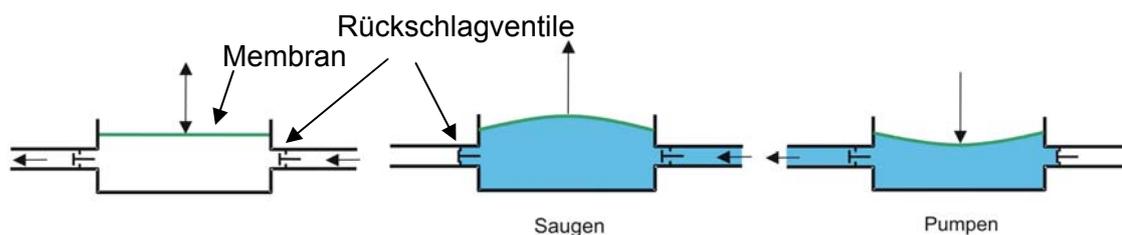


Abbildung 4-6: Prinzip Membranpumpe
(<http://de.wikipedia.org/wiki/Membranpumpe>, [18.12.09; 14:00])

werden. In Abbildung 4-6 ist das Prinzip der Membranpumpe 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 (Vgl. Abbildung 2-4).

4.3.4 Wärmetauscher (SHX/GEN/CON)

Für die gewählte Prozessführung sind zusätzlich zu den bereits 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. Alva Laval zur Verfügung gestellten, Softwareprogramm (CAS200, 2003) durchgeführt.

4.3.4.1 Lösungswärmetauscher (SHX)

Durch den Lösungswärmetauscher kann ein Teil der Wärme der armen Lösung zur Aufheizung der reichen Lösung vor dem Generator verwendet werden. Dadurch verringert sich die Wärmemenge, die im Absorber abgeführt und im Generator zugeführt werden muss. Eine Effizienzsteigerung ohne großen Aufwand kann somit erreicht 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. $0,4\text{ m}^2$ auf. Er ist 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.

4.3.4.2 Generator (GEN)

Der Generator 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. $0,4\text{ m}^2$ eingesetzt.

4.3.5 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 den Verdampfer eintreten kann.

Das Kühlwasser fließt im Gleichstrom ebenfalls von oben nach unten. Auf Grund der baulichen Gegebenheiten war eine Gleichstromführung für den Anfang leichter zu bewerkstelligen. In Zukunft wird sie aber, für den Prozess optimaler, im Gegenstrom geführt.

Für den Kondensator wurde ein Plattenwärmetauscher (Typ AlfaNova 14-20H), bestehend aus insgesamt 20 Platten und einer Wärmeaustauschfläche von ca. 0,3 m² eingesetzt.

4.3.6 Rektifikationskolonne und Dephlegmator (REC/DEP)

Die Rektifikationskolonne hat das Ziel, das vom Generator 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. Dabei kommt es zu einem aktiven Stoff- und Wärmeaustausch der beiden Phasen.

In der Verfahrenstechnik werden Kolonnen bei nahezu allen 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 x 2,8 mm eingesetzt (Abbildung 4-8). Die Rektifikationskolonne besteht insgesamt aus zwei Packungen, die mit Metall-Raschigringe (\varnothing 6,0 x 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 4-7).

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 4-9 sind zwei sinnvolle Verschaltungsmöglichkeiten dargestellt.

Betrieibt man die Kolonne bei niedrigeren Generatortemperaturen, so reicht eine Auftriebssäule aus und die Kolonne kann, wie in Abbildung 4-9 links dargestellt, betrieben werden. Das dampfförmige Ammoniak und die reiche Lösung treten dabei in den Zwischenstufenbereich ein.

Im Betrieb bei höheren Generatortemperaturen kann auch die Abtriebssäule sinnvoll sein, um eine hohe Reinheit des NH₃-Dampfes zu erzielen (Abbildung 4-9 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.

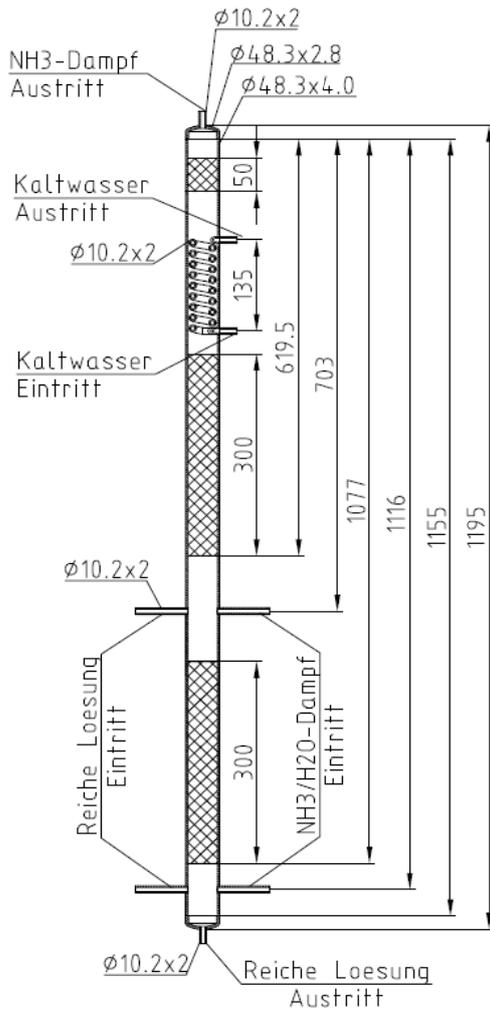


Abbildung 4-8: Konstruktionszeichnung Rektifikationskolonne

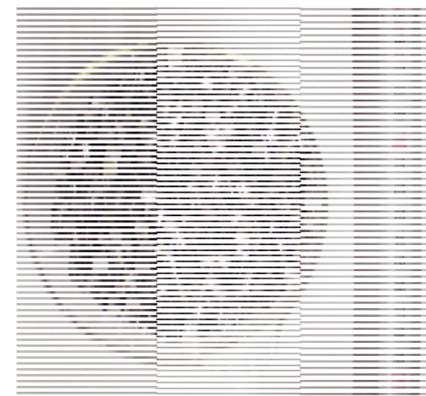
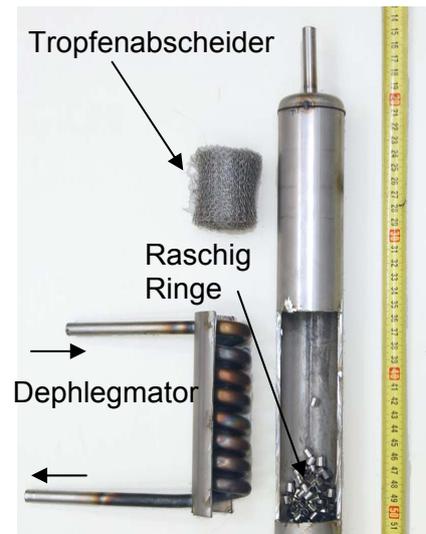


Abbildung 4-7: Detail oben: Dephlegmator; unten: Raschig-ringe

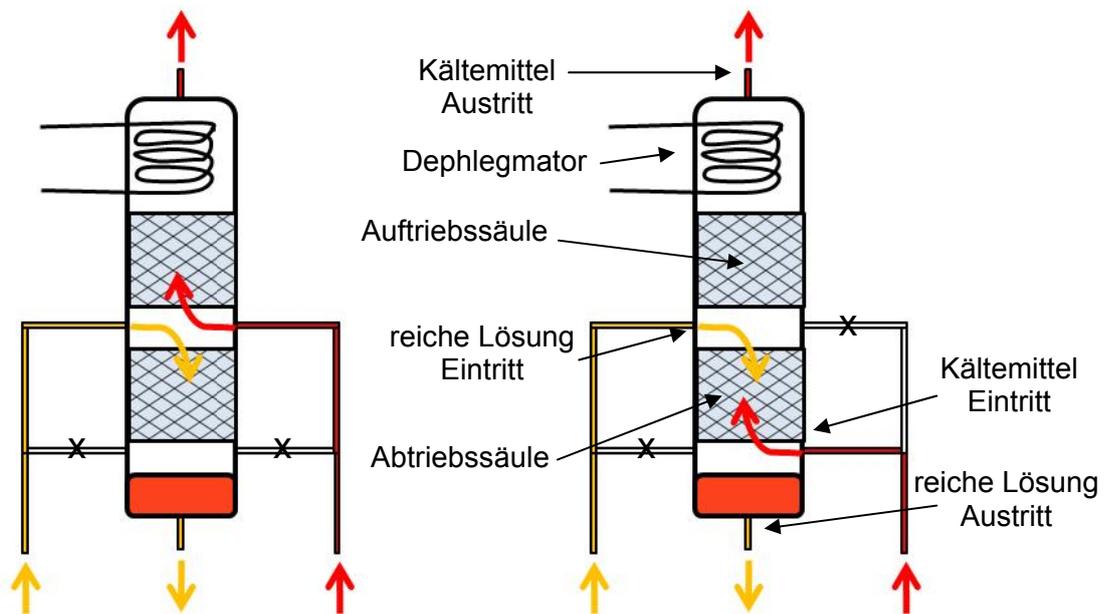


Abbildung 4-9: Verschiedene Schaltungsvarianten der Rektifikationskolonne (Abtriebssäule li.: nicht aktiv, re: aktiv)

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. Die Berechnung der Anzahl der notwendigen Stufen ist ebenfalls bei Moser (2008) nachzulesen. 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 4-10 zu sehen.



Abbildung 4-10: Siebboden der Rektifikationskolonne

4.3.7 Kältemitteldrossel (RTH)

Die Kältemitteldrossel hat die Aufgabe, wie bereits in Kapitel 4.2.3 beschrieben wurde, 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. Obwohl es sich hierbei um die kleinste, am Markt verfügbare Drossel handelte, ist sie für die aufgebaute Absorptionswärmepumpe dennoch zu groß. Aus diesem Grund wurde vor dem Magnetventil noch eine zusätzliche manuell verstellbare Drossel eingebaut, um eine Verminderung des Massenflusses bei Bedarf zu ermöglichen. Bis jetzt wurde aber noch kein Gebrauch davon gemacht. Der Massenstrom des Kältemittels über das Magnetventil wird über eine Pulsweitenmodulation bei einer Periodendauer von 2 Sekunden mit einem möglichen Teillastverhältnis von 0 bis 100% geregelt.

4.3.8 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. Wie bereits unter Punkt 4.2.4 erklärt, kann unter anderem dadurch die Leistung der Lösungsmittelpumpe und somit der Absorptionswärmepumpe eingestellt werden.

4.3.9 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), Generator 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 4-1 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.

4.3.10 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“) 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°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. Bezüglich der Durchflussreihenfolge führte Moser (2008) einige Versuche durch und stellte fest, dass sich, bezüglich der Effizienz des Prozesses, keine Vor- oder Nachteile ergeben.

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 Generator übertragen. Um bei diesen Temperaturen das Verdampfen des Wassers zu verhindern, wurde der Druck im Heizwasserkreis auf bis zu 11 bar gehoben.

Bei diesen hohen Temperaturen und Drücke stoßen einige Komponenten, wie das Ausdehnungsgefäß an ihre Grenzen der Belastbarkeit. Um einer Zerstörung der Membran zu verhindern, wurde ein nicht wärmegeämmtes U-Rohr vor dem Ausdehnungsgefäß eingebaut. Dadurch bildet sich ein Kältesack im unteren Teil des U-Rohres, durch dass die Membran geschützt werden soll.

Die hohen Temperaturen belasten auch die Kreiselpumpe stark. Aus Kostengründen wurde eine am Institut verfügbare, für diese Temperaturen geeignete, jedoch zu große Kreiselpumpe für den Teststand verwendet. Mit Hilfe eines Strangreguliertventil kann aber der gewünschte Durchfluss einfach eingestellt werden. Zur Sicherstellung eines Mindestdurchflusses durch die Pumpe wurde eine Bypassleitung vorgesehen.

4.4 Aufbau des Prototyps

Der Aufbau der Absorptionswärmepumpe ist in Abbildung 4-11 dargestellt. Die Komponenten der Versuchsanlage wurden so angeordnet, dass sie gut zugänglich sind. Dadurch ergibt sich für den Teststand ein relativ großes Bauvolumen. Es ist zu erwähnen, dass in Abbildung 4-11 diverse Messeinrichtungen, wie Coriolis-Massenstrommessgerät oder Temperatursensoren, sowie der Schaltschrank noch fehlen.

Die Komponenten Rektifikationskolonne, Generator und Lösungsmittelbehälter wurden so angeordnet, dass die von der Rektifikationskolonne kommende reiche Lösung durch den Niveauunterschied über den Generator 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.

Zusätzlich wurden noch einige Ablasshähne montiert, um ein problemloses Leeren der Absorptionswärmepumpe zu ermöglichen.

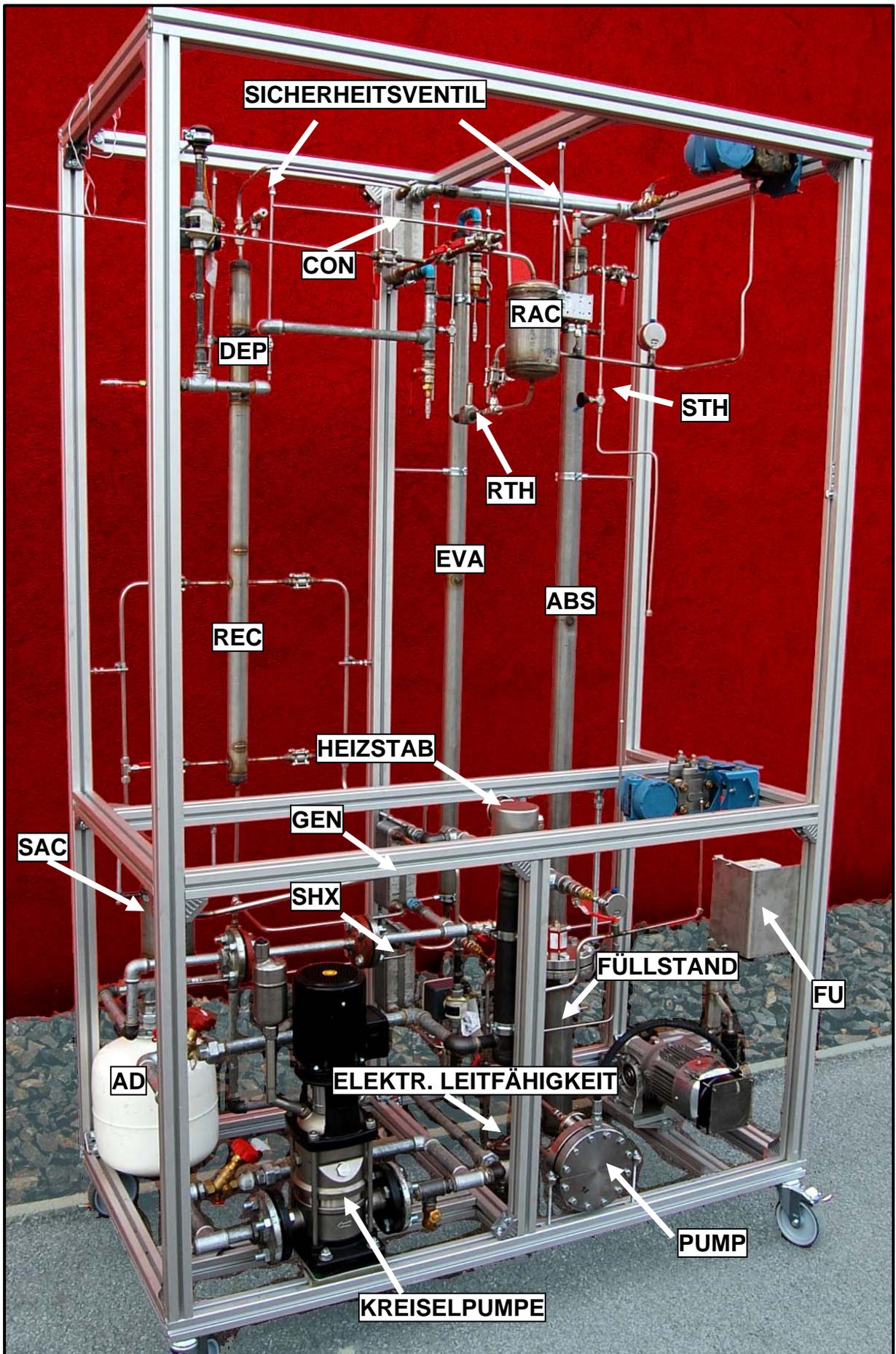


Abbildung 4-11: Foto der aufgebauten Absorptionswärmepumpe

5 MESSTECHNIK UND REGELUNG

Kapitel 5 beschäftigt sich mit der Messtechnik. Neben der Positionierung einzelner Temperatursensoren und Drucktransmitter werden auch gemessene Druckverlust-Kurven gezeigt, die zur Durchflussbestimmung der armen Lösung herangezogen werden. Im Weiteren werden verschiedene Methoden zur Bestimmung der einzelnen Konzentrationen des Stoffgemisches $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O-NaOH}$ diskutiert. Neben der Messung mittels pH-Wert wird auch die Eignung der Konzentrationsbestimmung mit Hilfe der elektrischen Leitfähigkeit analysiert.

5.1 Überblick der installierten Messtechnik

In Abbildung 5-1 ist die installierte Messtechnik schematisch dargestellt. In den drei externen Kreisen, Heiz-, Kühl- und Kaltwasser, werden zur Temperaturmessung am Ein- und Austritt nass eingebaute PT100 Widerstandsthermometer eingesetzt. Die Temperaturen der Prozessströme (reiche Lösung, arme Lösung und Kältemittel) werden zwischen den Komponenten durch Anlegethermoelemente an den Rohrleitungen gemessen.

Abbildung 5-1: Schema der installierten Messtechnik

Der Niederdruck und Hochdruck der Anlage wird über zwei Messumformer gemessen, wobei für beide der Messumformer Alphasine der Fa. Rosemount verwendet wird. Die Druckmessanschlüsse für den Niederdruck sind zwischen Absorber und Lösungsmittelpumpe, und für den Hochdruck nach dem Kältemittelsammelbehälter angeordnet.

Auch die Durchflüsse des Heiz-, Kühl- und Kaltwasserkreises werden gemessen. Im Heizwasserkreis wird der Massenstrom des destillierten Wassers mit dem Coriolis-Massenstrom-Messgerät „Micro Motion“ (Modell „D100“) der Fa. Schwing gemessen. Im Kühl- und Kaltwasserkreis kommen magnetisch induktive Messgeräte (MID) der Fa. ABB (Modell „Miniflow“) zum Einsatz. Durch die Volumenströme, Temperaturdifferenzen und der bekannten spezifischen Wärmekapazitäten werden die Wärmeleistungen berechnet.

Im internen Kältemittelkreis kommt ein Coriolis-Massenstrom-Messgerät der Fa. Endress+Hauser (Modell „Promass 83A“) zum Einsatz. Es ist zwischen Kondensator und Kältemittelsammelbehälter angeordnet. Über eine Bypassschaltung kann das Messgerät überbrückt werden, um es bei Bedarf für andere Versuche zur Verfügung stellen zu können.

Die Bestimmung des Volumenstroms der reichen Lösung erfolgt mit Hilfe der sich einstellenden Frequenz des Frequenzumrichters der Lösungsmittelpumpe. Dazu wurden in praktischen Versuchen die Frequenz der Lösungsmittelpumpe variiert und die sich einstellenden Volumenströme gemessen. Über Regression konnten die Parameter der Abhängigkeit des Volumenstromes von der Frequenz bestimmt werden. Die Bestimmung des Volumenstromes der reichen Lösung dient vor allem zur Überwachung des Systems bzw. zur besseren Fehleranalyse. Nähere Information ist in Kapitel 5.2 gegeben.

Die Bestimmung des Volumenflusses der armen Lösung wird mit Hilfe einer Differenzdruckmessung realisiert. Dazu wird der, durch eine zusätzlich eingebaute Verengung zwischen Lösungsmitteldrossel und Lösungsmittelwärmetauscher, entstehende Druckverlust mittels Differenzdruckmessung erfasst. Für den Messumformer kommt das Modell Alphaline der Fa. Rosemount zur Verwendung. Durch praktische Versuche konnten die Parameter für die Abhängigkeit des Differenzdruckes und des Volumenstromes bestimmt werden. Näheres dazu findet sich in Kapitel 5.3.

Zur Bestimmung der einzelnen Konzentrationen des Dreistoffgemisches $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O-NaOH}$ wurde ein induktives Leitfähigkeitsmessgerät zwischen Füllstandbehälter und Lösungsmittelpumpe eingebaut. Nähere Information ist in Kapitel 5.4 zu finden.

Die Erfassung der Messdaten erfolgt durch 3 Universal IMPs (Isolated Measurement Pod Typ 35951J) der Fa. Solartron. Dabei stehen 54 analoge und 6 digitale Messkanäle zur Verfügung. Die analogen Eingänge werden zur Messung von Temperatur, Druck, Durchfluss und Leitfähigkeit verwendet. Die digitalen Eingänge könnten in Zukunft zur Messung der elektrischen Leistungsaufnahme der Absorptionswärmepumpe, die noch nicht realisiert ist, verwendet werden.

Für die Regelung des Systems wird ein weiterer IMP des Typs 35951D verwendet, der vier analoge Ausgänge besitzt. Diese können wahlweise ein Signal von 0 – 10 V oder 0 – 20 mA ausgeben.

Für die Messdatenerfassung konnte auf ein bereits existierendes Programm in LabVIEW (Laboratory Virtual Instrument Engineering Workbench, Version 8.6) zurückgegriffen werden. Durch kleine Änderungen wurde es für den Testaufbau adaptiert. Die Messdaten werden vom Programm in einem kontinuierlichen Intervall von 2 Sekunden erfasst, auf einer graphischen Oberfläche angezeigt und in eine Textdatei geschrieben. Für die weitere Bearbeitung und Auswertung der Messdaten wird EXCEL verwendet.

Das LabVIEW-Programm wird auch für die Regelung des Gesamtsystems verwendet, wobei in die Datenerfassung mehrere PID-Regler softwaremäßig implementiert sind:

- a) Kältemitteldrossel
- b) Lösungsmittelpumpe
- c) Heizstab für Heißwasserkreis
- d) Heizstab für Kaltwasserkreis

a) Für die Regelung des Kältemittelmassenstromes sind im Datenerfassungsprogramm softwaremäßig eine Pulsbreitenmodulation und ein PID-Regler integriert. Die Pulsbreitenmodulation wandelt den vom PID-Regler ausgegebenen Regelwert in ein Ein/Aus Signal für die Kältemitteldrossel um, wobei innerhalb einer Periodendauer von 2 s die Kältemitteldrossel entsprechend länger oder kürzer öffnet. Als Regelgröße dient die Temperaturdifferenz des Kältemittels zwischen Eintritt und Austritt des Verdampfers, wobei der Sollwert konstant vorgegeben wird.

b) Im Lösungsmittelkreis kann 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 armen Lösungsmittel- und

Kältemittelmassenstromes ergibt sich 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 Füllstandsbehälter, der zwischen Absorber und Lösungsmittelpumpe angeordnet ist. Der Sollwert wird von außen vorgegeben und kann z.B. ein Füllstandspegel 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 Füllstandsbehälter. 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.

c) Die dritte, im Datenerfassungsprogramm integrierte Regelgröße, ist jene für die Generatortemperatur. Wie in Kapitel 4.2.2 beschrieben, wird die Konzentrationsdifferenz zw. reicher und armer Lösung über die Generatortemperatur der reichen Lösung bestimmt. Beim vorliegenden Versuchsaufbau wird die Generatortemperatur, durch Regelung der Leistung des Heizstabes im externen Kreis, mit Hilfe eines weiteren PID-Reglers eingestellt. Als Regelgröße wird die Austrittstemperatur des Heizwassers verwendet.

d) Die gleiche Regelung wird auch für die Eintrittstemperatur des Kaltwassers verwendet. Als Regelgröße dient die Kaltwassereintrittstemperatur.

Zusätzlich zur Regelung der Prozessgrößen kann noch die Kühlwassereintrittstemperatur der Rückkühlanlage der TU Graz über externe PID-Regler auf konstante Werte geregelt werden. Die Volumenflüsse der externen Kreise werden durch manuell verstellbare Strangreguliertventile eingestellt.

Durch das vorliegende Regelkonzept ist es nun möglich, bei verschiedenen Temperaturniveaus, durch Variation der einzelnen Größen, die Anlage bei stationärem Zustand zu betreiben.

Um eventuelle Extremzustände der Absorptionswärmepumpe zu vermeiden, wurde eine Sicherheitskette vorgesehen. Im Hochdruckbereich wurde ein Druckschalter eingebaut, der bei einem Druck von 26 bar den Heizstab des externen Heizkreises abschaltet. Zusätzlich wurden, sowohl auf der Hochdruck-, als auch auf der Niederdruckseite Sicherheitsventile eingebaut. Das Hochdrucksicherheitsventil öffnet bei einem Druck von 28 bar und das des Niederdruckes bei 15 bar. Durch Öffnung der Ventile kann das $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O-NaOH}$ Gemisch in einen ausreichend großen gefüllten Wasserbehälter fließen. Dadurch ist sichergestellt, dass keine Komponenten der Absorptionswärmepumpe zu Schaden kommen.

5.2 Bestimmung des Volumenflusses der reichen Lösung

Wie bereits erwähnt wird die Bestimmung des Volumenstroms der reichen Lösung mit Hilfe der sich einstellenden Frequenz des Frequenzumrichters der Lösungsmittelpumpe realisiert. Die Frequenz des Frequenzumrichters wird durch die Ausgabe einer Spannung geregelt. Dazu wurden in praktischen Versuchen die Ausgabespannung zur Regelung der Lösungsmittelpumpe variiert und die sich einstellenden Volumenströme gemessen. Als Durchflussmedium wurde destilliertes Wasser herangezogen und zur Messung des Massenstroms bzw. Volumenflusses das Coriolis-Massenstrom-Messgerät der Fa. Endress+Hauser (Modell „Promass 83A“). In Abbildung 5-2 ist der gemessene Volumenfluss auf der Ordinate und die Spannung auf der Abszisse dargestellt.

Die Kennlinie weist einen nahezu linearen Verlauf auf. Zur Regression der Messwerte wurde jedoch ein Polynom 4. Grades verwendet, deren Parameter mit der in EXCEL implementierten Methode der kleinsten Fehlerquadrate bestimmt wurden.

$$\dot{V}_{rso} = A * U_{Fu}^4 + B * U_{Fu}^3 + C * U_{Fu}^2 + D * U_{Fu} + E \quad \text{Gl. 5-1}$$

mit

U_{Fu} Spannungssignal, [V]

\dot{V}_{rso} Volumenstrom der reichen Lösung, [l/h]

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

Die jeweiligen Konstanten sind in Tabelle 5-1 aufgelistet.

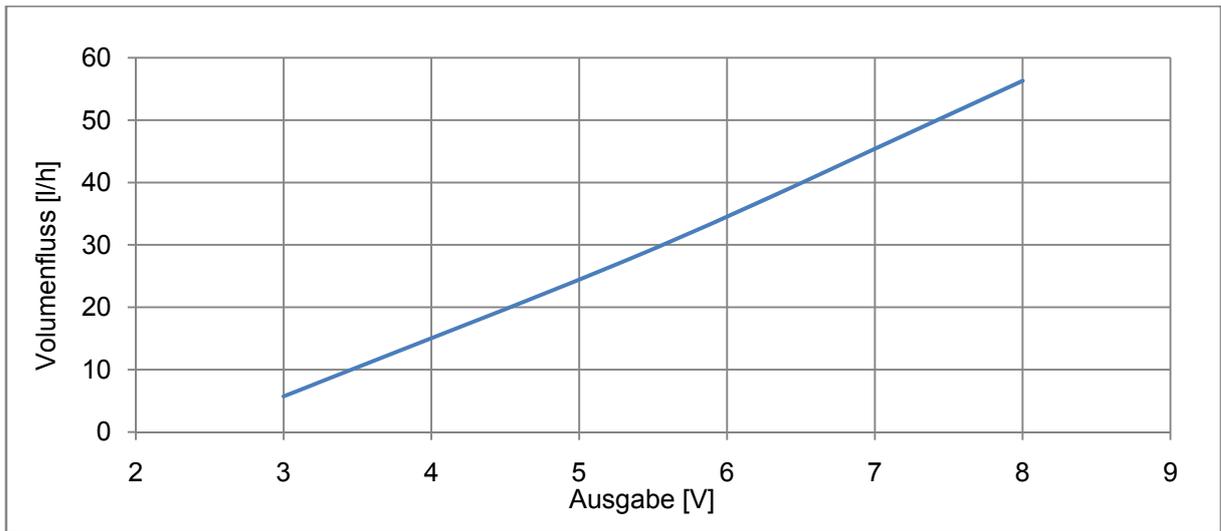


Abbildung 5-2: Bestimmung des Volumenflusses der reichen Lösung: \dot{V} vs. Spannung (Betrieb mit Wasser)

Tabelle 5-1: Konstanten im Polynom zur Bestimmung des Volumenflusses der reichen Lösung (Gl. 5-1)

A	B	C	D	E
-3,463E-02	7,681E-01	-5,907E+00	2,840E+01	-4,425E+01

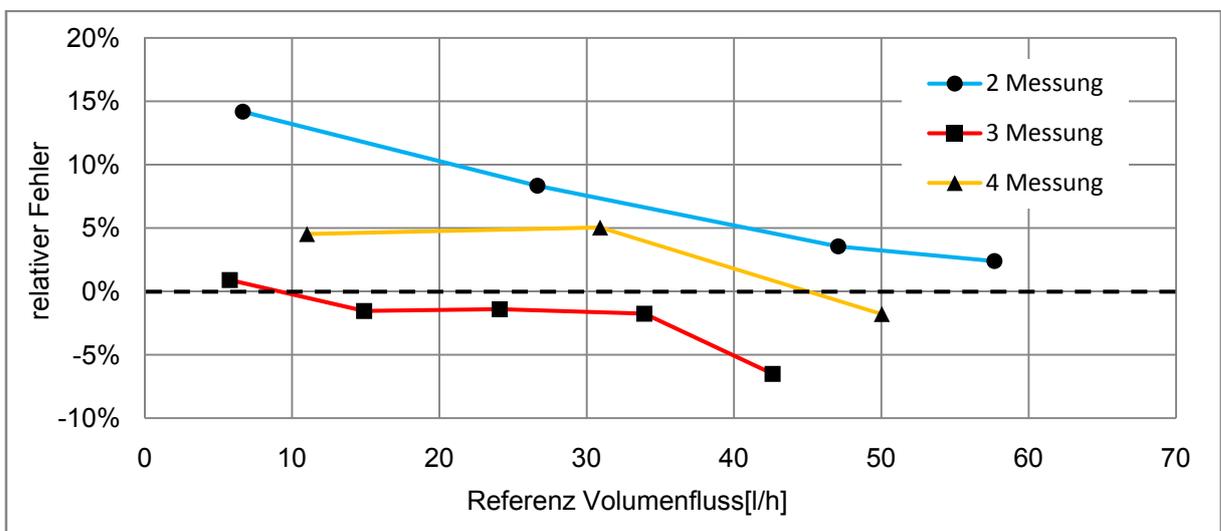


Abbildung 5-3: Bestimmung Volumenfluss der reichen Lösung: relativer Fehler vs. Volumenfluss (Betrieb mit Wasser)

Anschließend wurden noch drei weitere Kontrollmessung bei gleichen Bedingungen an verschiedenen Punkten durchgeführt, um die Wiederholbarkeit der Messung zu überprüfen. Dabei zeigte sich, dass vor allem im unteren Bereich des Volumenflusses relative Fehler von bis zu 14% auftreten können. Es ist zu erwähnen, dass auch das, zur Referenzmessung, herangezogene Coriolis-Massenstrommessgerät, bei einem Durchfluss von unter 20 kg/h erhöhte Abweichungen von bis zu 1,5% vom Messwert aufweist. Zusätzlich sei erwähnt, dass die Kalibrierung mittels Wasser noch eine geringfügige Unsicherheit mit sich bringt, da die Stoffwerte bei realen Betrieb ($\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O-NaOH}$) unterschiedlich sind. Die Bestimmung des Volumenstromes der reichen Lösung dient vor allem zur Überwachung des Systems bzw. zu einer besseren Fehleranalyse. Für diese Aufgaben sind die entstehenden Genauigkeiten jedoch ausreichend. In Abbildung 5-3 sind die relativen Abweichungen der drei Kontrollmessungen mit Wasser dargestellt.

5.3 Bestimmung des Volumenflusses der armen Lösung

Wie bereits erwähnt wird die Bestimmung des Volumenstroms der armen Lösung mit Hilfe einer Differenzdruckmessung über ein verstellbares Nadelventil realisiert. Dazu wird der, durch eine zusätzlich eingebaute Verengung, zwischen Lösungsmitteldrossel und Lösungsmittelwärmetauscher, entstehende Druckverlust mittels Differenzdruckmessung erfasst. Für den Messumformer kommt das Modell Alphaline der Fa. Rosemount zur Verwendung. Durch praktische Versuche konnten die Parameter für die Abhängigkeit des Differenzdruckes und des Volumenstromes bestimmt werden. Die Stellung des Nadelventils wurde mit einem X gekennzeichnet. Als Durchflussmedium wurde wie zuvor destilliertes Wasser herangezogen und zur Messung des Massenstroms bzw. Volumenflusses das Coriolis-Massenstrom-Messgerät der Fa. Endress+Hauser (Modell „Promass 83A“). In Abbildung 5-4 ist der gemessene Volumenfluss auf der Ordinate und der Differenzdruck auf der Abszisse dargestellt.

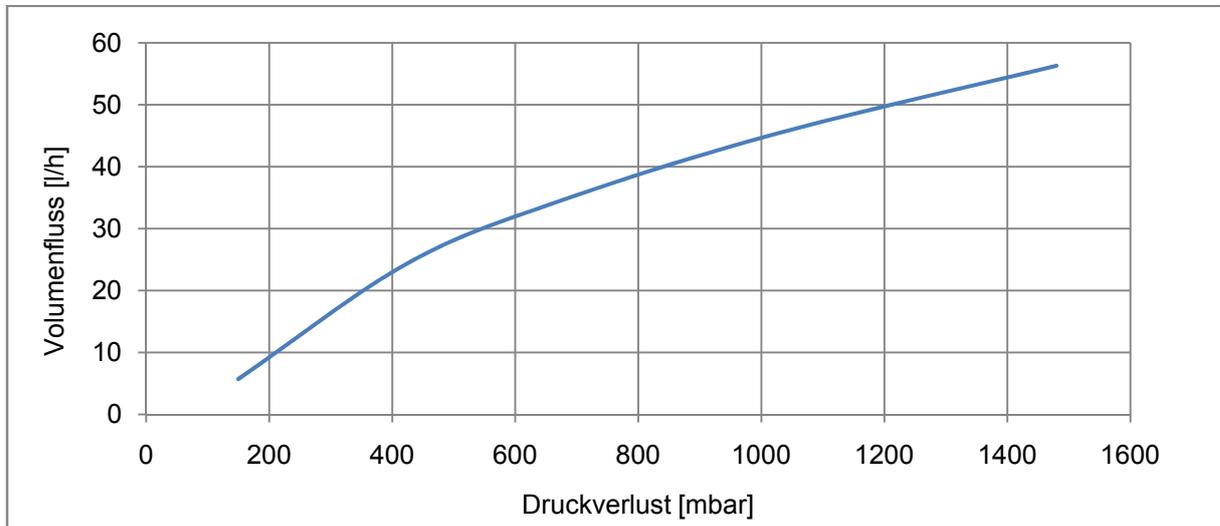


Abbildung 5-4: Bestimmung des Volumenflusses der armen Lösung: V vs. p_{diff} (Betrieb mit Wasser, Ventilstellung X)

Zur Regression der Messwerte wurde wiederum ein Polynom 4. Grades verwendet, deren Parameter mit der in EXCEL implementierten Methode der kleinsten Fehlerquadrate bestimmt wurden.

$$\dot{V}_{pso} = A * p_{diff}^4 + B * p_{diff}^3 + C * p_{diff}^2 + D * p_{diff} + E \quad \text{Gl. 5-2}$$

mit

p_{diff} Differenzdruck, [mbar]

\dot{V}_{pso} Volumenstrom der armen Lösung, [l/h]

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

Für die Ventilstellung X sind die jeweiligen Konstanten sind in Tabelle 5-2 aufgelistet.

Tabelle 5-2: Konstanten im Polynom zur Berechnung des Volumenflusses der armen Lösung Ventilstellung X (Gl. 5-2)

A	B	C	D	E
-2,531E-11	9,868E-08	-1,474E-04	1,293E-01	-1,065E+01

Anschließend wurden noch drei weitere Kontrollmessung an verschiedenen Punkten mit Wasser durchgeführt, um die Wiederholbarkeit der Messung zu überprüfen (Abbildung 5-5). Dabei zeigte sich, dass es auch wie zuvor im unteren Bereich des Volumenflusses zu höheren relativen Abweichungen kommt, der sich bis auf 7% belaufen kann. Es ist zu erwähnen, dass auch hier das gleiche Massenstrommessgerät wie in Punkt 5.2 verwendet wurde und damit der Referenzwert im unteren Bereich mit einer gewissen Vorsicht zu betrachten ist. Im übrigen Bereich sind die Abweichungen jedoch sehr gering. Die Messung des Volumenstromes der armen Lösung dient auch hier vor allem zur Überwachung des Systems bzw. zu einer besseren Fehleranalyse. Für diese Aufgaben sind die entstehenden Genauigkeiten ausreichend. Weiters wird in Zukunft eine Dichtekorrektur in die Messung implementiert. Auch hier sei erwähnt, dass die Stoffwerte bei realem Betrieb ($\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O-NaOH}$) unterschiedlich sind und somit Unsicherheiten mit sich bringen.

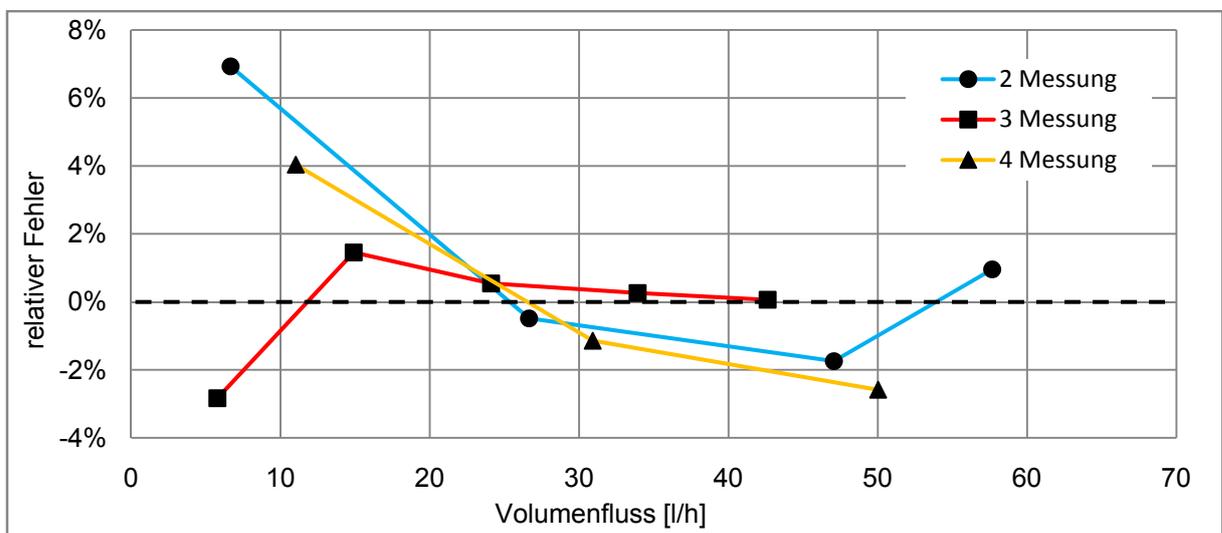


Abbildung 5-5: Bestimmung Volumenfluss der arme Lösung: relativer Fehler vs. Volumenfluss (Betrieb mit Wasser, Ventilstellung X)

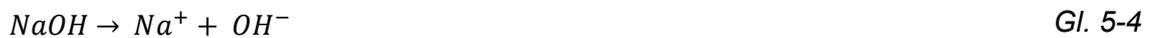
5.4 Möglichkeiten zur Bestimmung der NaOH Konzentration im Dreistoffgemisch

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. Um den Einfluss von NaOH im Absorber besser darstellen zu können, ist es wichtig, die Konzentrationen aller Bestandteile bestimmen zu können.

Während zur Bestimmung der einzelnen Größen im binären Stoffsystem $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ im Gleichgewichtszustand die Konzentrationen über Druck und Temperatur bestimmt werden können, benötigt man im Dreistoffsystem eine weitere zusätzliche Messgröße. Dafür kommen prinzipiell unterschiedliche Methoden in Frage, wie z.B. die Messung des pH-Wertes, der Schallgeschwindigkeit, der Brechung, der Dichte oder der elektrischen Leitfähigkeit. Aus Rücksicht auf die Kosten und möglicher Korrosionsschäden wurden die Messung des pH-Wertes und der elektrischen Leitfähigkeit ins Auge gefasst. Hier folgt nun eine Diskussion dieser Methoden.

5.4.1 pH-Wert Messung

Wie bereits in Kapitel 2.9 erläutert, nimmt der pH-Wert 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. 5-3). Im Gegenzug dazu, handelt es sich bei Natronlauge um eine starke Base und löst sich daher vollständig in Na^+ und OH^- -Ionen auf (Gl. 5-4).



Es wird angenommen, dass die starke Base (NaOH) die schwache Base zurückdrängt und die für den pH- bzw. pOH-Wert relevante Stoffmengenkonzentration $c(\text{OH}^-)$ nur mehr aus Gl. 5-4 resultiert. Der pH-Wert der starken Base entspricht genau der gelösten Stoffmenge NaOH in Wasser (Gl. 5-6).

$$p\text{OH} = -\lg \frac{c(\text{OH}^-)}{\text{mol} * \text{L}^{-1}} \quad \text{Gl. 5-5}$$

$$p\text{H} + p\text{OH} = 14 \quad \text{Gl. 5-6}$$

Die Stoffmengenkonzentration berechnet sich nach Gl. 5-7:

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

mit

V Volumen [l]

n Stoffmenge [mol]

m Masse [kg]

M Molare Masse [g/mol]

ρ Dichte [kg/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 $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O-NaOH}$ 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 5-3 sind die nach Gl. 5-5 bis Gl. 5-7 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 $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ Verhältnis von 65/35% aufgelistet. Die Definition der Konzentration der Natronlauge (w_{NaOH}) ist in Gl. 3-11 dargelegt.

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 5-3: Dichte und pH-Werte unterschiedlicher $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O-NaOH}$ Konzentrationen

w_{NaOH} [%]	Dichte [kg/m^3]	$c(\text{OH}^-)$ [mol/l]	pH
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

5.4.2 Messung der elektrischen Leitfähigkeit

Eine weitere Möglichkeit zur Bestimmung von Konzentrationen stellt die Messung der elektrischen Leitfähigkeit dar. Die elektrische 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. 5-3 und Gl. 5-4 dargestellten Reaktionen relevant.

Durch die Anwesenheit von NaOH wird das Gleichgewicht zw. NH_3 und NH_4^+ vollständig auf die linke Seite verlagert. Es wird angenommen, dass für die Leitfähigkeit des Elektrolyten nur mehr die Ionen der Natronlauge Na^+ und OH^- verantwortlich sind. Für erste Abschätzungen, ob sich die Leitfähigkeit zur Messung eignet, wurden die in der Literatur (Lide, 2007)

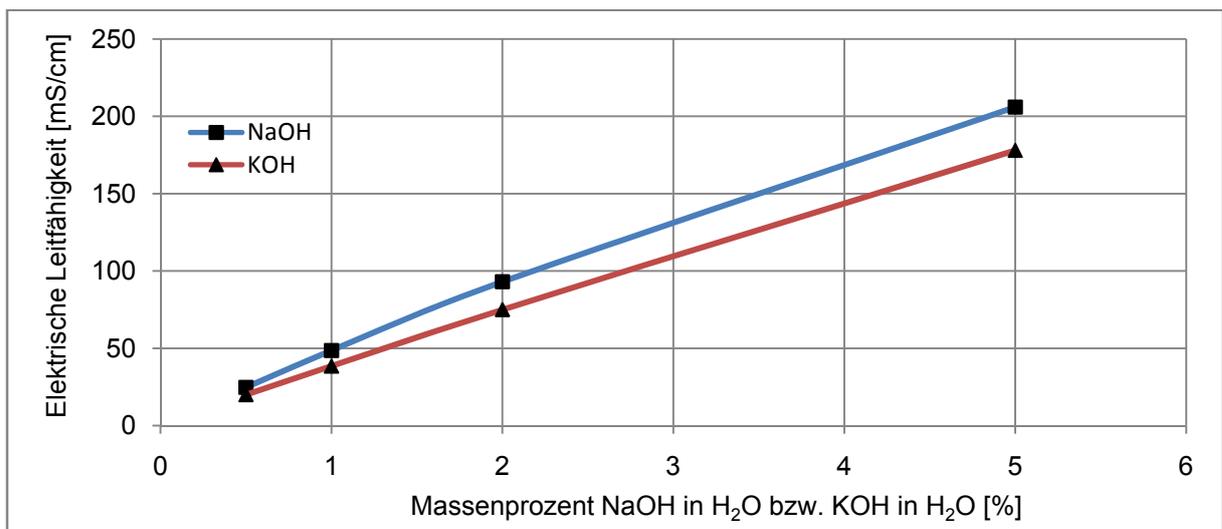


Abbildung 5-6: Elektrische Leitfähigkeit von NaOH und KOH in H_2O bei 20°C und unterschiedlichen Massenkonzentrationen (nach Lide, 2007)

veröffentlichten Daten von NaOH und KOH in H₂O betrachtet. Abbildung 5-6 zeigt die elektrische Leitfähigkeit bei einer Temperatur von 20°C für verschiedene Massenkonzentrationen von NaOH in H₂O bzw. KOH in H₂O. In einem Bereich von bis zu 5% NaOH zeigt sich ein annähernd linearer Verlauf.

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 H₂O. In Abbildung 5-7 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.

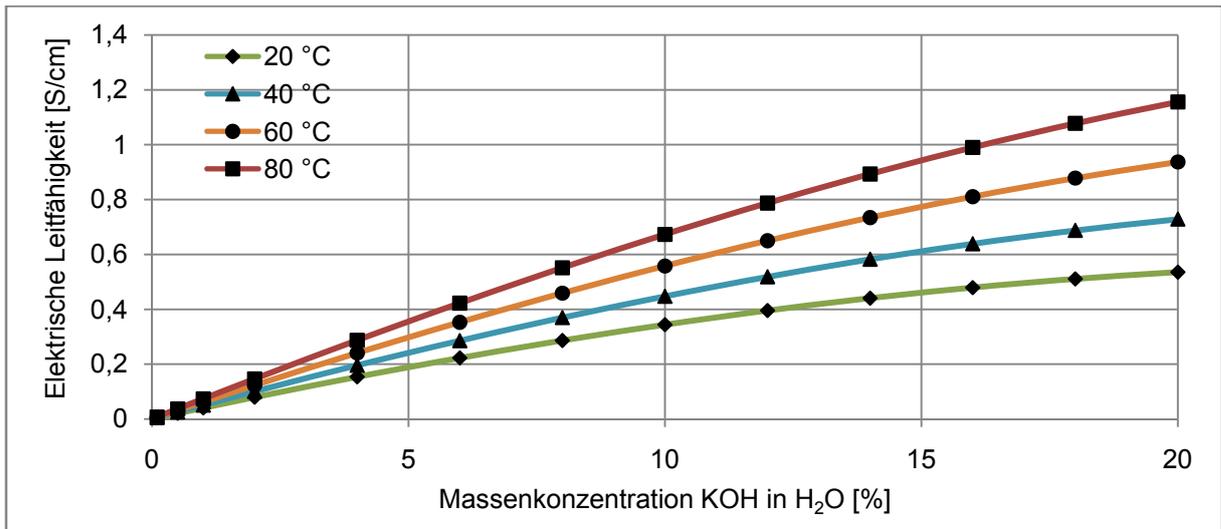


Abbildung 5-7: Elektrische Leitfähigkeit von KOH in H₂O bei unterschiedlichen Temperaturen und Massenkonzentrationen (nach Gilliam et al., 2007)

Marktverfügbare induktive Leitfähigkeitssensoren können 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 (Vgl. Abbildung 5-1).

Um nun mit Hilfe der Leitfähigkeit die NaOH Konzentration bestimmen zu können, wurden zuerst einige Tests mit definierten NaOH Konzentrationen in H₂O durchgeführt. Der Testaufbau ist in Abbildung 5-9 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 über die Steigleitung, über die Leitfähigkeitssonde zur Pumpe und dann wieder zurück in den Behälter. Dadurch wird eine Zirkulation, die für die elektrische Leitfähigkeitsmessung notwendig ist, sichergestellt.

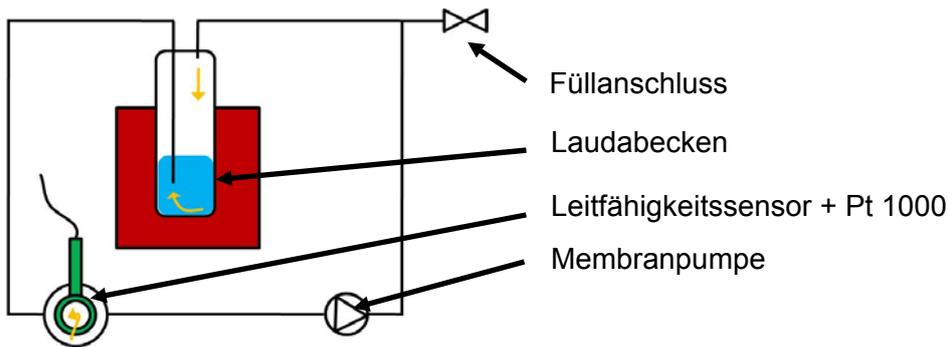


Abbildung 5-9: Testaufbau zur Bestimmung der Leitfähigkeit bei verschiedenen Konzentrationen von NaOH in H₂O und NH₃

Abbildung 5-8 zeigt die gemessene elektrische Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Temperatur bei verschiedenen NaOH Konzentrationen in H₂O. Man erkennt, dass die elektrische 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.

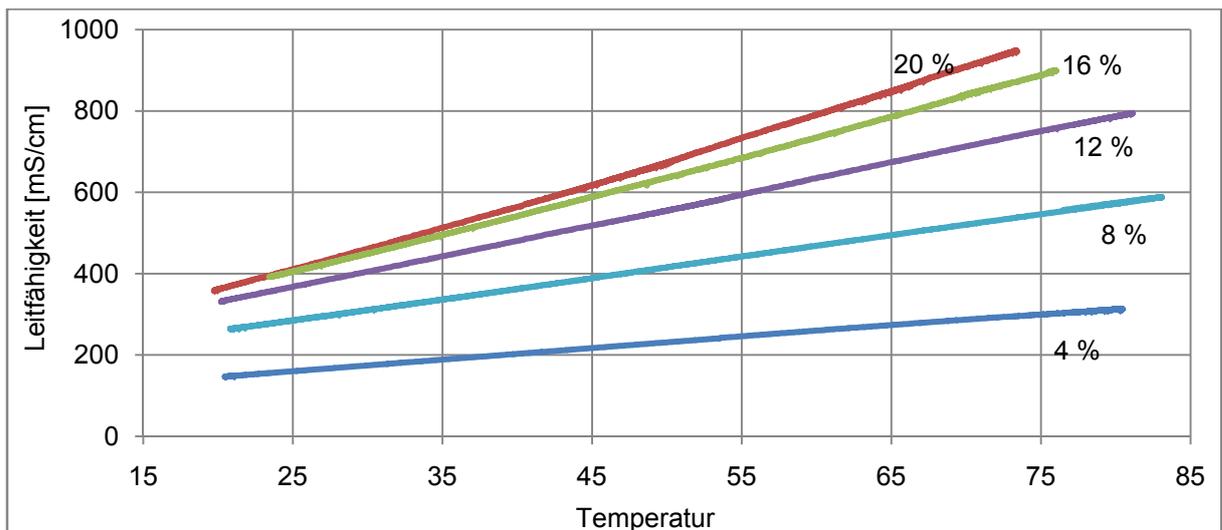


Abbildung 5-8: Gemessene elektrische Leitfähigkeit von NaOH in H₂O in Abhängigkeit der Temperatur für verschiedene Konzentrationen (salzfreie Basis)

Um die elektrische Leitfähigkeit (κ) in Abhängigkeit der Konzentrationen bei verschiedenen Temperaturen darstellen zu können, wurden die in Abbildung 5-8 dargestellten gemessenen Werte durch ein Polynom 4. Grades regressiert. Die Parameter für die einzelnen Konzentrationen finden sich in Tabelle 5-4 wieder. Es ist zu erwähnen, dass sich hier die Konzentrationen auf eine salzfreie Basis beziehen (Gl. 3-9 bis Gl. 3-11 mit $m_{\text{NH}_3} = 0$)

$$\kappa = A * t^4 + B * t^3 + C * t^2 + D * t + E \quad \text{Gl. 5-8}$$

mit

κ elektrische Leitfähigkeit [mS/cm]

t Temperatur [°C]

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

Tabelle 5-4: Konstanten zur Bestimmung der Leitfähigkeit von NaOH in H₂O in Abhängigkeit der Temperatur bei verschiedenen NaOH Konzentrationen (Gl. 5-8)

	A	B	C	D	E
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

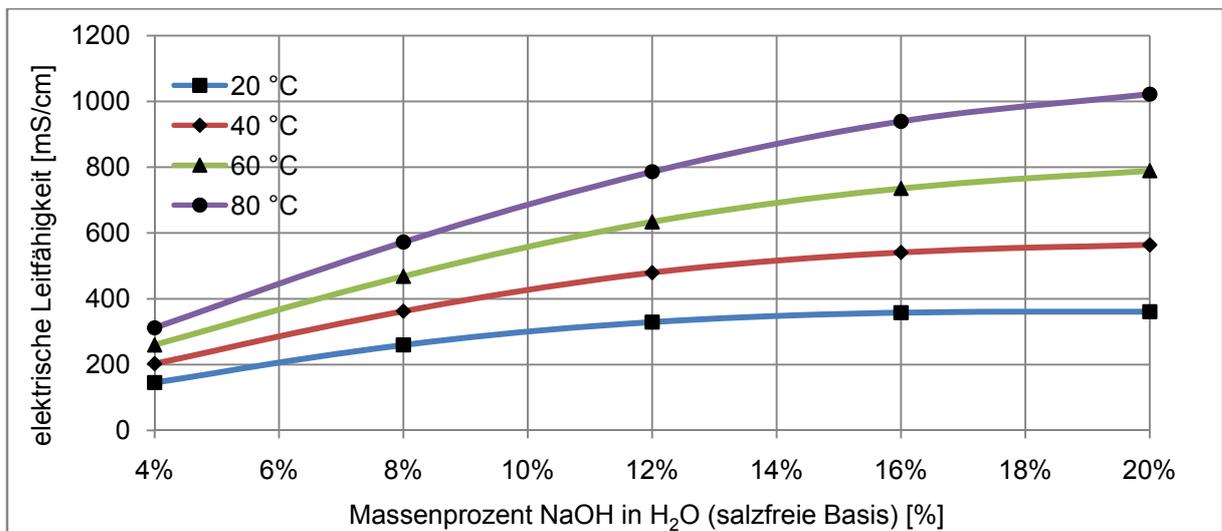


Abbildung 5-10: Gemessene elektrische Leitfähigkeit von NaOH in H₂O in Abhängigkeit der Konzentration für verschiedene Temperaturen

In Abbildung 5-10 ist die Leitfähigkeit über der NaOH-Konzentration bei verschiedenen Temperaturen dargestellt. 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. 5-7).

Wie bereits erwähnt, ist die elektrische Leitfähigkeit proportional der Stoffmengenkonzentration der Ionen. Die Stoffmengenkonzentration berechnet sich wiederum nach Gl. 5-7. Daraus geht hervor, dass auch die Dichte der Lösung einen Einfluss hat. Fügt man dem Gemisch NaOH-H₂O nun Ammoniak NH₃ 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 5-11 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.

Unter der Annahme eines thermodynamischen Gleichgewichtes und unter Einbeziehung von

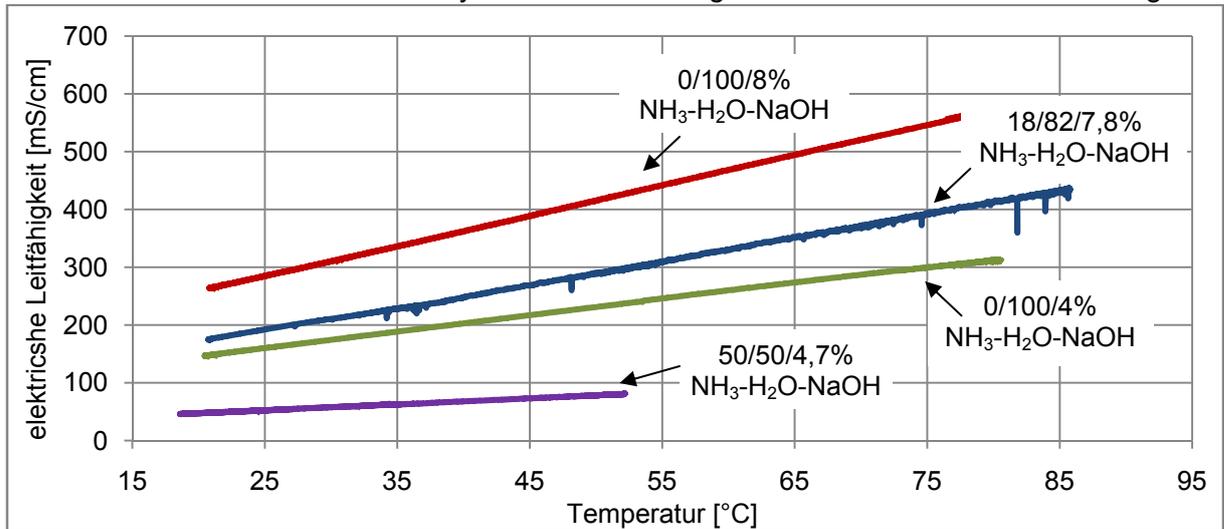


Abbildung 5-11: Gegenüberstellung der gemessenen elektrischen Leitfähigkeit von NaOH in H₂O bzw. NaOH in H₂O und NH₃ in Abhängigkeit der Temperatur

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.

6 INBETRIEBNAHME

Nach fertiggestelltem Aufbau konnte die Anlage schließlich gefüllt werden. Dazu wurde die AWP evakuiert und dann anschließend mit Hilfe eines zusätzlichen Füllbehälters gefüllt. Insgesamt wurden 2,7 kg $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ Gemisch mit 65% NH_3 in die Anlage gesaugt. Die Absorptionswärmepumpe konnte nun gestartet werden.

Es ist zu erwähnen, dass die Inbetriebsetzung zur Funktionskontrolle der einzelnen Komponenten und zur Voreinstellung der einzelnen Regelparameter dient. Die nötigen Feineinstellungen werden nach erfolgreicher Inbetriebnahme später ermittelt. Weiters gilt zu erwähnen, dass die Ergebnisse nur grobe Anhaltswerte liefern, da die gesamte Anlage zum Zeitpunkt der Inbetriebnahme noch unzureichend gedämmt war und die Prozesstemperaturen der AWP mit Hilfe von Anlegethermoelementen ermittelt wurden. Deshalb sind Rückschlüsse auf die Effizienz der Anlage derzeit nicht möglich. Ziel dieses Kapitels ist es, erste Erfahrungen zu protokollieren, auf denen in Zukunft aufgebaut werden kann.

Es werden neben einer zu kleinen Verbindungsleitung zwischen Absorber und Füllstand auch anfängliche Probleme bezüglich der Regelung der Lösungsmitteldrossel, der Lösungsmittelpumpe und der Kältemitteldrossel behandelt. Abschließend erfolgt dann bei einem stationären Betriebspunkt ein Überblick über die Funktionstüchtigkeit der einzelnen Komponenten.

6.1 Verbindungsleitung Absorber - Füllstandsbehälter

Wie bereits in Abschnitt 4.2.4 erwähnt, wird die Drehzahl der Lösungsmittelpumpe, mit Hilfe eines PID-Softwarereglers, auf den Füllstandspegel hin geregelt. Am Beginn der Inbetriebnahme konnte ein stationäres Betriebsverhalten nur mit großer Mühe eingestellt werden. Einer der Gründe dafür lag in einer zu klein dimensionierten Verbindungsleitung zwischen Absorber und Füllstandsbehälter.

Es wird angenommen, dass bei Sinken des Niederdruckes gasförmiges Ammoniak, aus der im Füllstandsbehälter vorhandenen reichen Lösung, entwich. Das freigesetzte Ammoniak strömte über die zu kleine Verbindungsleitung zurück in den Absorber. Dabei kam es zu einer Blockierung durch die Gasblasen und die vom Absorber kommende reiche Lösung konnte nicht mehr nachfließen. Durch die installierten Schaugläser im Absorber konnte eine Rückstauung bis zum 2. Glas festgestellt werden, obwohl der Füllstandsbehälter nicht vollständig gefüllt war. Erst nachdem alle Gasblasen aus der Leitung entwichen sind, bzw. als die gestaute Menge bzw. Höhe an reicher Lösung zu groß wurde, konnte die reiche Lösung mit einem Ruck wieder in den Füllstandsbehälter nachströmen.

Als Konsequenz daraus, wurde der Durchmesser der Verbindungsleitung zwischen Absorber und Füllstandsbehälter von $\varnothing 10,2 \times 2 \text{ mm}$ auf $\varnothing 20 \times 2 \text{ mm}$ vergrößert.

6.2 Regelung Lösungsmittelpumpe – Pegel im Füllstandsbehälter

Nach dem Austausch der Verbindungsleitung zwischen Absorber und Füllstand konnte die Regelung der Lösungsmittelpumpe auf den Füllstandspegel realisiert werden. In Abbildung 6-1 ist der Anfahrvorgang der Absorptionswärmepumpe dargestellt. Sinkt der Pegel, wird die Drehzahl vermindert, im Gegenzug wird sie bei Steigen des Niveaus erhöht. Man erkennt, dass die Pumpe bzw. der Massenstrom der reichen Lösung (\dot{m}_{rso}) und der Pegel am Beginn noch sehr stark schwankten. Auch im Laufe der Zeit (Bereich 1: 12:14 – 13:20) erfolgte keine

Besserung und das ganze System schaukelte sich hoch, wie an Hand des Hoch- (p_{HP}) und Niederdrucks (p_{LP}) ersichtlich ist.

Ein Grund kann auf die nicht passenden Regelparameter zurückzuführen sein. Um das System wieder zu stabilisieren, wurde die Drehzahl der Lösungsmittelpumpe für eine Zeit konstant gehalten, damit sich die übrigen Größen, wie die Öffnungszeiten der Kältemitteldrossel, darauf einstellen können. (Bereich 2: 13:20 – 13:40). Im Hoch und Niederdruck tauchten keine Spitzen mehr auf.

Anschließend wurde die Lösungsmittelpumpe wieder „frei“ gegeben (Bereich 3: 13:40 – 13:57). Man erkennt ganz deutlich, dass das System, verursacht durch die Lösungsmittelpumpe, wieder zum Schwanken begann. Daraufhin wurden die PID-Regelinstellungen der Pumpe so lange verändert, bis ein „stationäres“ Verhalten eingestellt werden konnte (Bereich 4: 13:57 – 14:18). Das bessere Regelverhalten der Lösungsmittelpumpe spiegelt sich auch in Abbildung 6-2 wider. Die derzeit verwendeten PID-Parameter sind P/I/D: -1,2/-0,06/0.

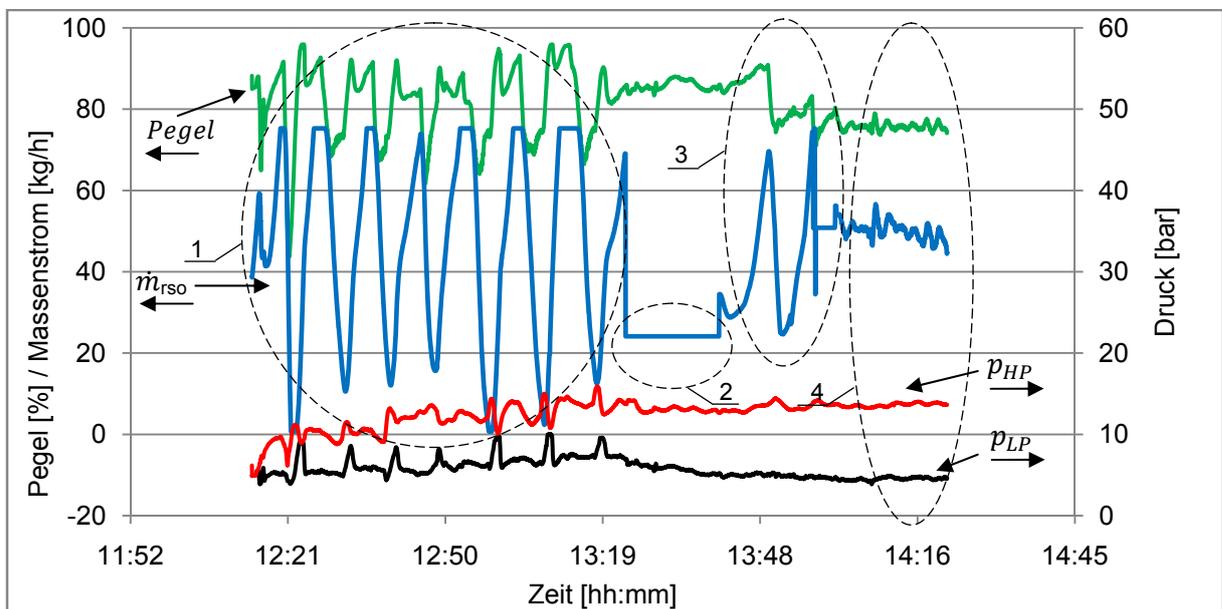


Abbildung 6-1: Inbetriebnahme – Problem: Regelung Lösungsmittelpumpe vs. Füllstand

6.3 Massenströme - Lösungsmitteldrossel

Nachdem der Regler für die Lösungsmittelpumpe in zufrieden stellendem Maße eingestellt wurde, konnte die Absorptionswärmepumpe in einem stationären Punkt betrieben werden. In Abbildung 6-3 sind die einzelnen Wärmeleistungen über der Versuchszeit dargestellt. Man erkennt, dass am Beginn der Aufzeichnung (21:21 – 21:50), ein Großteil der über den Generator, eingebrachten Leistung (\dot{Q}_{GEN}) wieder über den Absorber (\dot{Q}_{ABS}) abgeführt wird. Es erfolgt kaum bzw. keine Wärmeaufnahme im Verdampfer (\dot{Q}_{EVA}). Die Absorptionswärmepumpe arbeitet nicht richtig.

Bei Betrachtung der einzelnen Massenströme der Absorptionswärmepumpe (Abbildung 6-2) erkennt man, dass im vorher erwähnten Bereich (21:21 – 21:50) nur ein sehr kleiner Teil des Ammoniaks aus der reichen Lösung ausgetrieben wird und in den Kältemittelkreis gelangt. Da der Kältemittelmassenstrom \dot{m}_{ref} (grün) im Vergleich zum Massenstrom der reichen Lösung \dot{m}_{rso} (blau) fast vernachlässigbar klein ist, muss bei stationärem Verhalten der Massenstrom der armen Lösung \dot{m}_{pso} in etwa gleich groß sein wie der Massenstrom der reichen Lösung \dot{m}_{rso} .

Wie in Punkt 5.3 erklärt, wird zur Messung des Massenstroms der armen Lösung \dot{m}_{pso} der Differenzdruck p_{diff} (violett) über das Ventil in der Stellung Y (Vgl. Abschnitt 5.3Abbildung 5-4) herangezogen. Betrachtet man nun den Verlauf des Differenzdrucks über die Zeit, so fallen die zahlreichen Zacken und die großen Werte am Beginn der Aufzeichnung auf, die auf ein Zweiphasen-Gemisch hinweisen. Ein Grund für die Anwesenheit von dampfförmigem Kältemittel in der armen Lösung könnte eine zu weite Öffnung der Lösungsmitteldrossel sein. Dadurch bildet sich kein Spiegel im Lösungsmittelbehälter aus und ausgetriebenes dampfförmiges Kältemittel strömt sofort wieder über den Lösungsmittelbehälter und den Zwischenwärmetauscher in den Absorber.

Um die Absorptionswärmepumpe nun zum Laufen zu bekommen, wurde mit Hilfe der manuell einstellbaren Lösungsmitteldrossel der Massenstrom der armen Lösung gedrosselt und folglich auch die Leistung reduziert (21:50 bis 22:04). (Eine ausführliche Beschreibung zum realisierten Regelkonzept ist in Punkt 4.2 zu finden). Als Resultat sinkt der

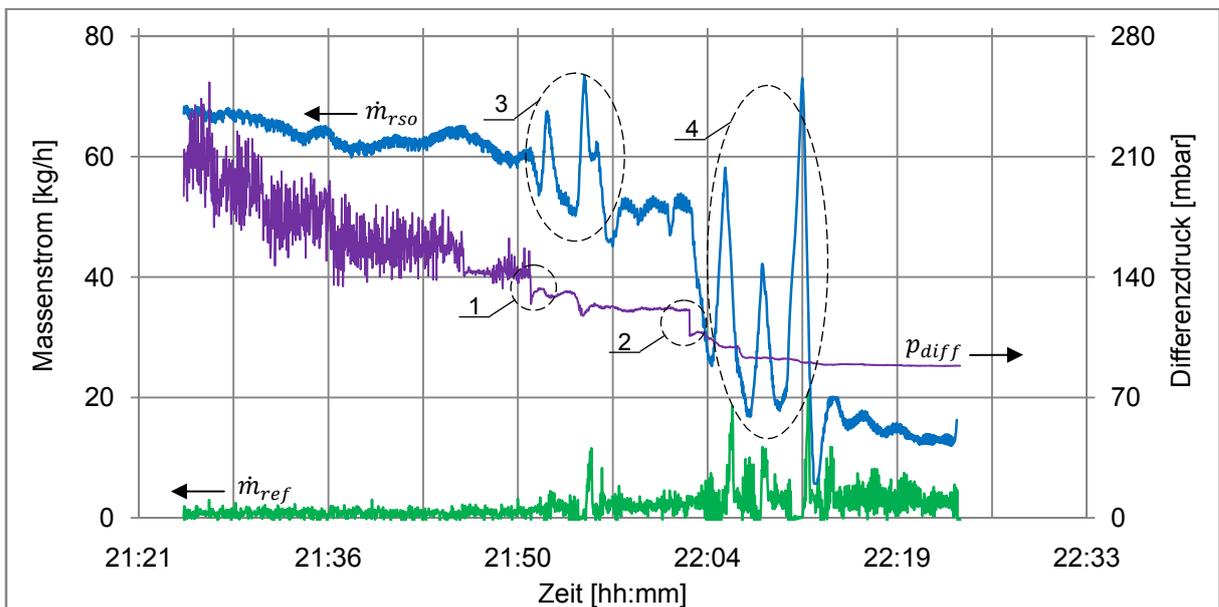


Abbildung 6-2: Inbetriebnahme – Problem: Massenströme vs. Lösungsmitteldrossel; Massenströme

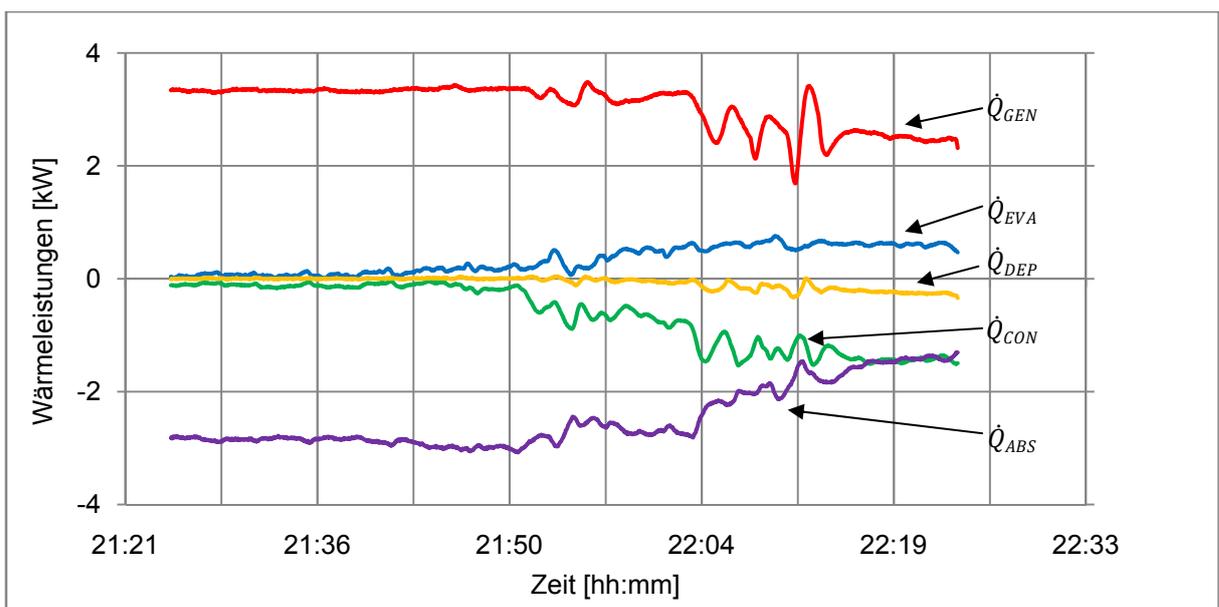


Abbildung 6-3: Inbetriebnahme - Problem: Massenströme vs. Lösungsmitteldrossel; Wärmeleistungen

Differenzdruck kontinuierlich und der zackige Verlauf geht durch Trennung der dampfförmigen von der flüssigen Phase im Lösungsmittelbehälter in einen glatten Verlauf über. Der ausgetriebene Dampf strömt in die Rektifikationskolonne. Dementsprechend sinkt der Massenstrom der reichen Lösung, während jener des Kältemittels zunimmt.

Betrachtet man nun wiederum die Wärmeleistungen in Abbildung 6-3, so ist auch hier die Verbesserung erkennbar. Während die Generatorleistung durch die Reduktion des Massenstroms der reichen Lösung sinkt, steigt im Vergleich dazu, durch den erhöhten Kältemittelmassenstrom, die Verdampfungsleistung. Einen Hinweis auf die Abtrennung des Dampfes von der Flüssigkeit gibt auch die Leistung des Dephlegmators, die ebenfalls deutlich gestiegen ist. Fazit: Die Absorptionswärmepumpe arbeitet.

Es ist noch zu erwähnen, dass auf Grund der Drosselung des Massenstroms der armen Lösung (Abbildung 6-2, Kreis 1 und 2) das System gestört wird und die Drehzahlregelung (\dot{m}_{rso}) bzw. der Füllstandspegel zu schwanken beginnen. (Abbildung 6-2, Kreis 3 und 4). Nach kurzer Zeit (22:19) stellt sich jedoch wieder ein Gleichgewicht ein. Das unter Punkt 6.2 beschriebene Verhalten der Regelung der Lösungsmittelpumpe auf den Füllstandspegel scheint auch in diesem Fall zwar verbesserungsfähig, aber zumindest vorerst ausreichend zu sein.

Sollte die Absorptionswärmepumpe in einer Umgebung mit einer großen Anzahl von variierenden Parametern arbeiten, so müssen voraussichtlich die Regler der Absorptionswärmepumpe noch für die weiteren Tests angepasst werden. Für die erste Inbetriebnahmephase können die gewählten Einstellungen jedoch als zufriedenstellend angesehen werden.

6.4 Überhitzung Verdampfer – Niederdruck

In Abbildung 6-4 ist der Einfluss des Temperaturgleits (T_{diff}) des Kältemittels im Verdampfer (gelb) auf den Niederdruck p_{LP} (grün) über den zeitlichen Verlauf dargestellt. Wie bereits erwähnt, tritt je nach Ammoniakkonzentration des Kältemittels bei der Verdampfung ein größerer oder kleinerer Temperaturgleit auf. Nach Moser (2008) stellte sich in Abhängigkeit der Ammoniakkonzentration ein Temperaturgleit zwischen 3 und 5 K als optimal heraus, der auch bei dieser AWP angestrebt werden soll.

Im Bereich 1 (12:50 – 13:04) regelt die Kältemitteldrossel auf einen Temperaturdifferenz des Kältemittels zwischen Aus- und Eintritt im Verdampfer von ca. 12 K. Auf Grund der durch

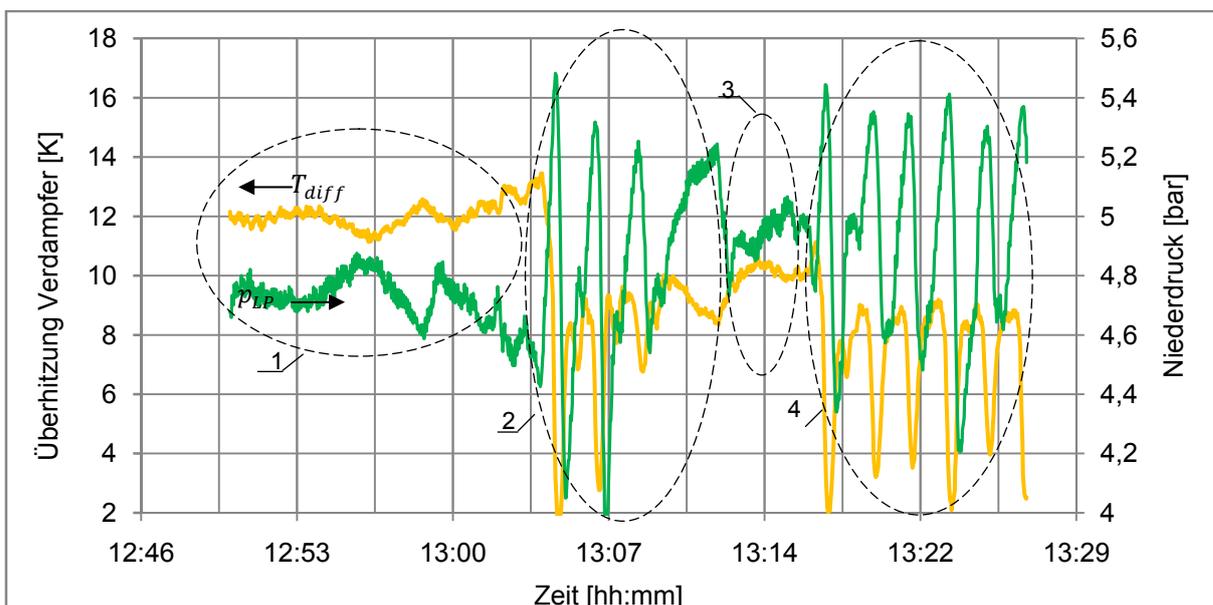


Abbildung 6-4: Überhitzung Verdampfer vs. Niederdruck

Pulsbreitenmodulation geregelten Kältemitteldrossel sind die Abweichungen von ca. +/-1 K vom Sollwert als gering anzusehen.

Um 13:04 erfolgt die Änderung des Sollwertes auf 10 K und das System gerät ins Schwanken (Bereich 2). Allmählich erfolgt eine Stabilisierung (Bereich 3) und die Temperaturdifferenz von 10 K kann ziemlich eingehalten werden. Mit Hilfe der installierten Schaugläser konnte kein Austritt von flüssigem Kältemittel festgestellt werden. Ausgehend von der geringeren Temperaturdifferenz steigt der Niederdruck von ca. 4,7 auf 4,9 bar. Dadurch ergibt sich prinzipiell auch eine etwas höhere Effizienz der Absorptionswärmepumpe, die aus Gründen der Übersicht aber nicht im Diagramm dargestellt ist.

Um 13:17 erfolgt eine weitere Absenkung des Sollwertes für die Temperaturdifferenz auf 7 K (Bereich 4). Wie auch zuvor, gerät das System bei einer Änderung ins Schwanken. Im Unterschied dazu kann jedoch im weiteren Verlauf keine Stabilisierung des Systems beobachtet werden. Auf Grund des teilweisen zu geringen Temperaturgleits im Verdampfer im Bereich 4, kann beim Austritt aus dem Verdampfer zeitweise flüssiges Kältemittel beobachtet werden.

Fazit: Um geringere Temperaturdifferenzen und höhere Leistungszahlen realisieren zu können, sind die Regeleinstellungen für die Kältemitteldrossel noch zu überarbeiten.

6.5 Die Komponenten der AWP bei stationärem Betrieb

In diesem Kapitel werden die einzelnen Komponenten der Absorptionswärmepumpe bei stationärem Betrieb betrachtet. Dazu wurde folgender Betriebspunkt verwendet:

- | | |
|--|------------------|
| ▪ RL-Temperatur / Volumenfluss Kaltwasserkreis | 15°C / 213 l/h |
| ▪ VL-Temperatur / Volumenfluss Kühlwasserkreis | 19,5°C / 176 l/h |
| ▪ VL-Temperatur / Massenfluss Heizwasserkreis | 110°C / 163 kg/h |
| ▪ Pegel im Füllstandbehälter | 60% |
| ▪ Überhitzung im Verdampfer | 10 K |

Die Rektifikationskolonne wurde bei diesen Generatortemperaturen derart betrieben, dass die, vom Zwischenwärmetauscher, kommende reiche Lösung \dot{m}_{rso} durch die niedrigste Eintrittshöhe durch die Rektifikationskolonne gleich direkt in den Generator strömte (Vgl. Abbildung 4-9). Hingegen trat der ausgetriebene Dampf, vom Lösungsmittelbehälter kommend, auf der höchsten Eintrittshöhe der Rektifikationskolonne ein. Eine genauere Beschreibung, sowie eine Detailansicht der Kolonne und der verschiedenen Verschaltungsmöglichkeiten sind in Kapitel 4.3.6 zu finden.

In einem Zeitraum von ca. 20 min wurden an der Absorptionswärmepumpe keine Änderungen vorgenommen. Während dieser Zeit arbeitete das System bei den vorher aufgelisteten Betriebsparametern „stationär“. Ob die Absorptionswärmepumpe im gesamten Betriebsbereich, wie z.B. bei höheren Generatortemperaturen, problemlos arbeitet, lässt sich derzeit nicht sagen, und muss durch weitere Messungen noch überprüft werden.

6.5.1 Massenströme und Wärmeleistungen

In Abbildung 6-5 sind die internen Massenströme und Drücke dargestellt. Die durchgezogenen schwarzen Linien stellen jeweils Durchschnittswerte dar. Bei mittleren Werten von 14,64 kg/h bei der reichen Lösung und 3,28 kg/h beim Kältemittel ergibt sich ein spezifischer Lösungsumlauf von $f = 4,46$. Die Mittelwerte der Drücke liegen bei 12,89 bar

bzw. 4,74 bar. Der Temperaturhub beträgt ca. 10 K (Gl. 2-4) und der Temperaturschub ca. 75 K (Gl. 2-5). Sie berechnen sich aus den Differenzen der mittleren Temperaturen von Kalt- und Kühlwasser bzw. Heiz- und Kühlwasser.

In Abbildung 6-6 sind die Wärmeleistungen der einzelnen Komponenten der Absorptionswärmepumpe, sowie die Leistungszahlen für Kühl- und Heizmodus aufgetragen. Die elektrische Leistungsaufnahme der Lösungsmittelpumpe konnte auf Grund der noch nicht vorhandenen Messeinrichtung noch nicht erfasst werden.

Wie bereits erwähnt, war zur Zeit der Messung die Absorptionswärmepumpe noch nicht vollständig gedämmt. Dadurch entstand ein gewisser Wärmeeintrag bzw. -austrag aus der Umgebung. Die Mittelwerte für die einzelnen Wärmeleistungen sind nachfolgend in Tabelle 6-1 aufgelistet.

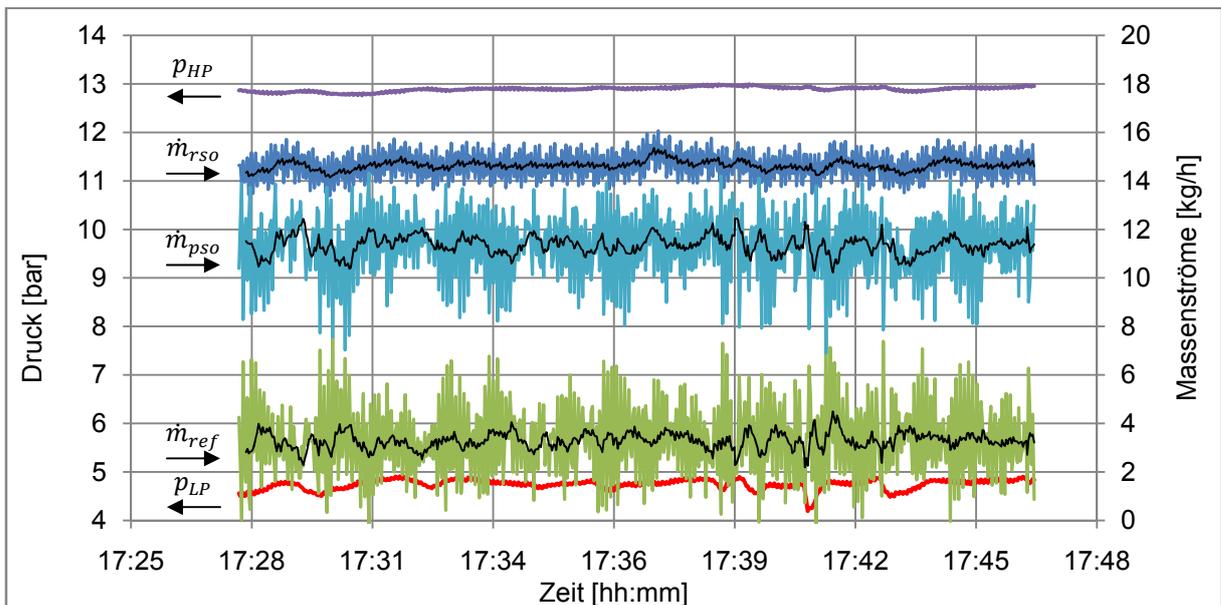


Abbildung 6-5: Massenströme und Drücke bei stationärem Betrieb

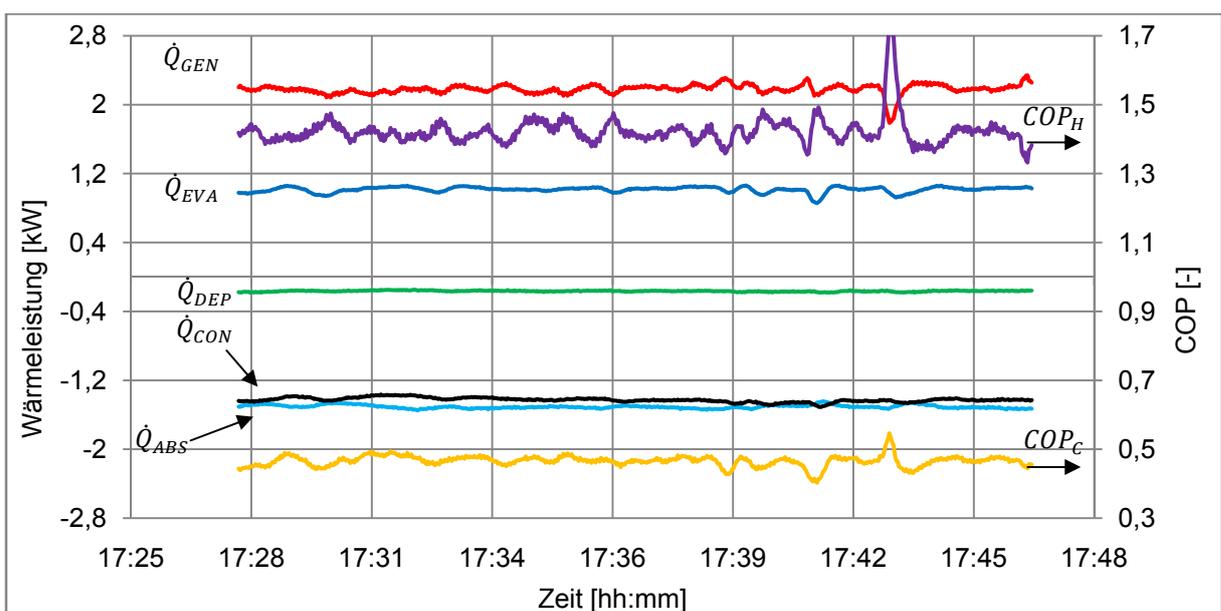


Abbildung 6-6: Wärmeleistungen und COP bei stationärem Betrieb

Tabelle 6-1: Mittelwerte der Wärmeleistungen im stationären Betrieb

\dot{Q}_{GEN}	2180 W
\dot{Q}_{EVA}	1015 W
\dot{Q}_{ABS}	-1506 W
\dot{Q}_{CON}	-1427 W
\dot{Q}_{DEP}	-164 W

Aus den gemessenen Werten für die Wärmeleistungen berechnet sich der „Coefficient of Performance“, für den Heizmodus zu $COP_H = 1,42$ und für den Kühlmodus zu $COP_C = 0,47$ beträgt. In Anbetracht einer noch möglichen Steigerung durch vollständige Dämmung, sowie durch eine Verringerung des Temperaturgleits im Verdampfer, wie in Punkt 6.4 diskutiert, sind diese Werte, bei den gegebenen Temperaturniveaus, für die ersten Messungen durchaus akzeptabel.

Um mögliche Verbesserungen oder Probleme zu erkennen, werden in den nächsten Abbildungen nun die einzelnen Komponenten der AWP etwas genauer analysiert.

6.5.2 Verdampfer

In Abbildung 6-7 sind die Temperaturen des Verdampfers dargestellt. Die mittleren Kältemittel-Temperaturen am Eintritt in bzw. Austritt aus dem Verdampfer betragen $3,5^\circ\text{C}$ bzw. $13,5^\circ\text{C}$. Man erkennt, dass die Temperaturdifferenz des Kältemittels zw. Aus- und Eintritt relativ konstant bei ca. 10 K gehalten werden kann. Sie schwankt zwischen 9,1 K und 12,7 K. Dadurch arbeiten alle Komponenten der AWP stabil. Der Niederdruck liegt, wie bereits erwähnt bei ca. 4,74 bar.

Es ist zu erwähnen, dass der im Gegenstrom geführte Verdampfer bei diesem Betriebspunkt eine Leistung von rund 1000 W übertrug. Dabei wurden relativ große Temperaturdifferenzen zwischen Kaltwassereintritt ($t_{brn\ EVA\ in}$) und Kältemittelaustritt ($t_{ref\ EVA\ out}$) von $\Delta T_1 = 6\text{ K}$ bzw. Kaltwasseraustritt ($t_{brn\ EVA\ out}$) und Kältemittelintritt ($t_{ref\ EVA\ in}$) von $\Delta T_2 = 12\text{ K}$ gemessen. Dies deutet eventuell auf eine etwas zu kleine Dimensionierung des Verdampfers hin. Es könnte daher sein, dass sich bei anderen Betriebspunkten, wie z.B. bei höheren Kältemittelmassenströmen, der Verdampfer als limitierendes Bauteil herausstellt.

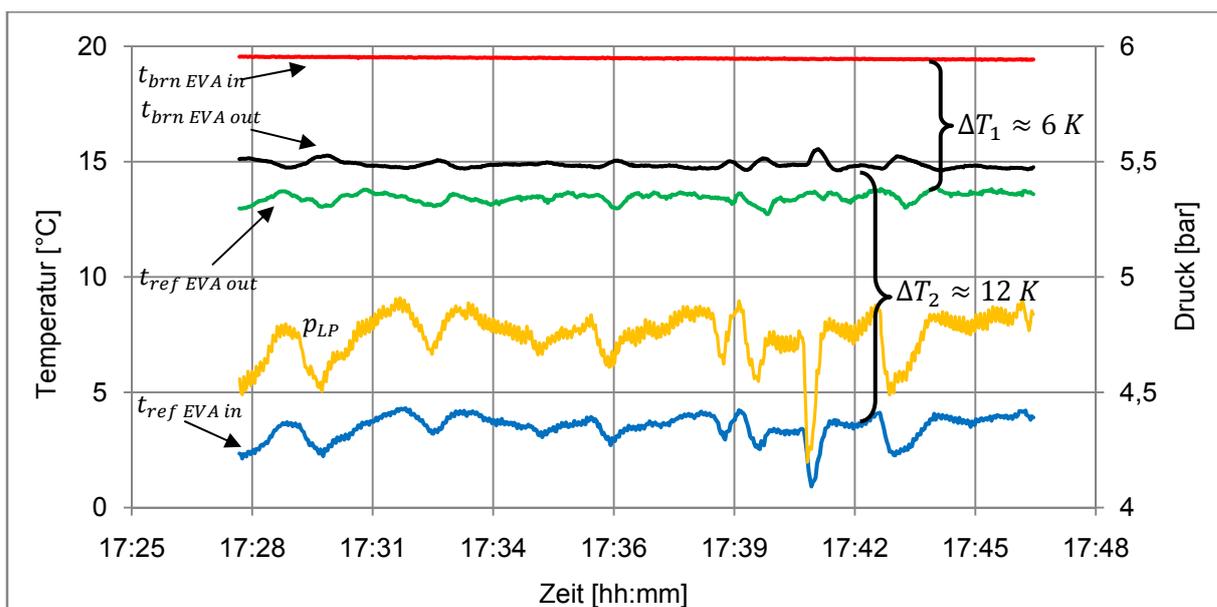


Abbildung 6-7: Temperaturen und Druck im Verdampfer bei stationärem Betrieb

6.5.3 Kondensator

In Abbildung 6-8 sind die Temperaturen vom Kältemittel und dem Kühlwasser im Kondensator dargestellt. Der Kondensator, der im Gleichstrom geführt wird, ermöglicht eine sehr kleine Temperaturdifferenz zw. Kältemittelaustritt und Kühlwasseraustritt. Sie variiert zw. 0,2 K und 2 K. Die mittlere Eintrittstemperatur des Kältemittels in den Kondensator beträgt $t_{ref\ CON\ in} = 57,8^{\circ}C$ und wird mittels externen Kühlkreislaufes auf eine Temperatur von $t_{ref\ CON\ out} = 33,7^{\circ}C$ gebracht. Mit Hilfe dieser Temperatur und des Hochdrucks von $p_{HP} = 12,89\ bar$, sowie der Annahme von Sättigung, kann die Ammoniakkonzentration des Kältemittels abgeschätzt werden. Für diesen Betriebspunkt beträgt sie 99,1%.

Aus den Ergebnissen kann geschlossen werden, dass der eingesetzte Plattenwärmetauscher als Kondensator gut geeignet scheint.

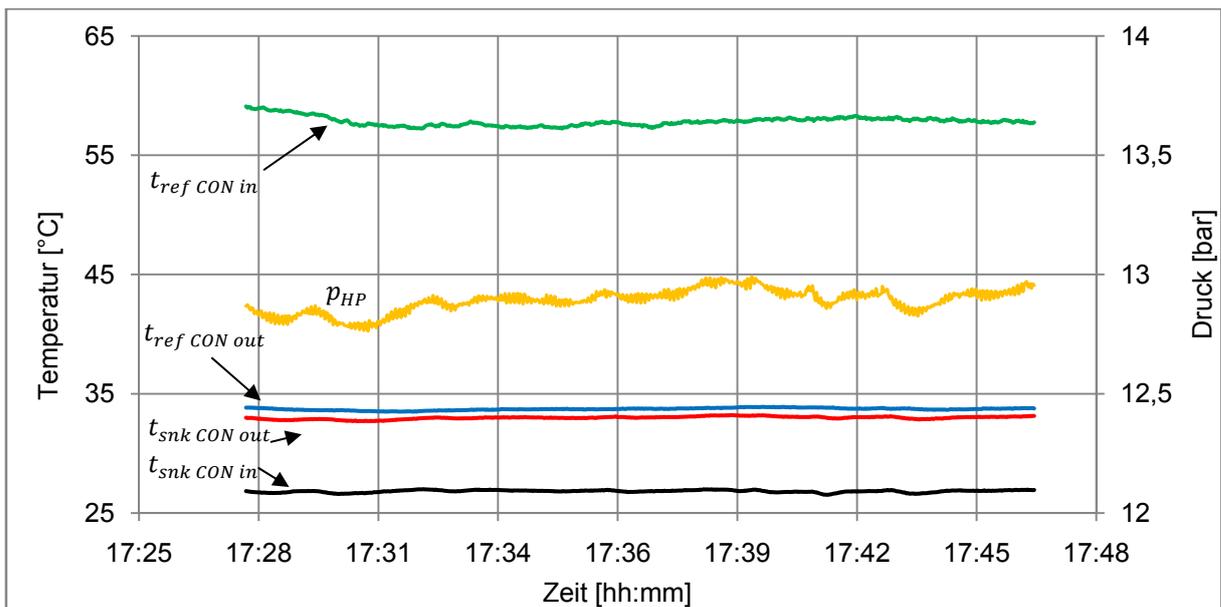


Abbildung 6-8: Temperaturen und Druck im Kondensator bei stationärem Betrieb

6.5.4 Absorber

In Abbildung 6-10 sind die Temperaturen im Absorber dargestellt. In diesem Betriebspunkt wird eine Wärmeleistung von rund 1500 W an das im Gegenstrom geführte Kühlwasser abgegeben. Betrachtet man wiederum die Temperaturdifferenzen zwischen Kühlwassereintritt ($t_{snk\ ABS\ in}$) und reicher Lösung Austritt ($t_{rs0\ ABS\ out}$) von $\Delta T_1 = 5\ K$, bzw. Kühlwasseraustritt ($t_{snk\ ABS\ out}$) und arme Lösung Eintritt ($t_{ps0\ ABS\ in}$) von $\Delta T_2 = 3\ K$, so erkennt man, dass die Temperaturdifferenzen eher gering sind. Dass lässt darauf schließen, dass die Leistung des Absorbers bei anderen Betriebszuständen noch vergrößert werden kann, ohne dass sich das wesentlich auf das System auswirken wird.

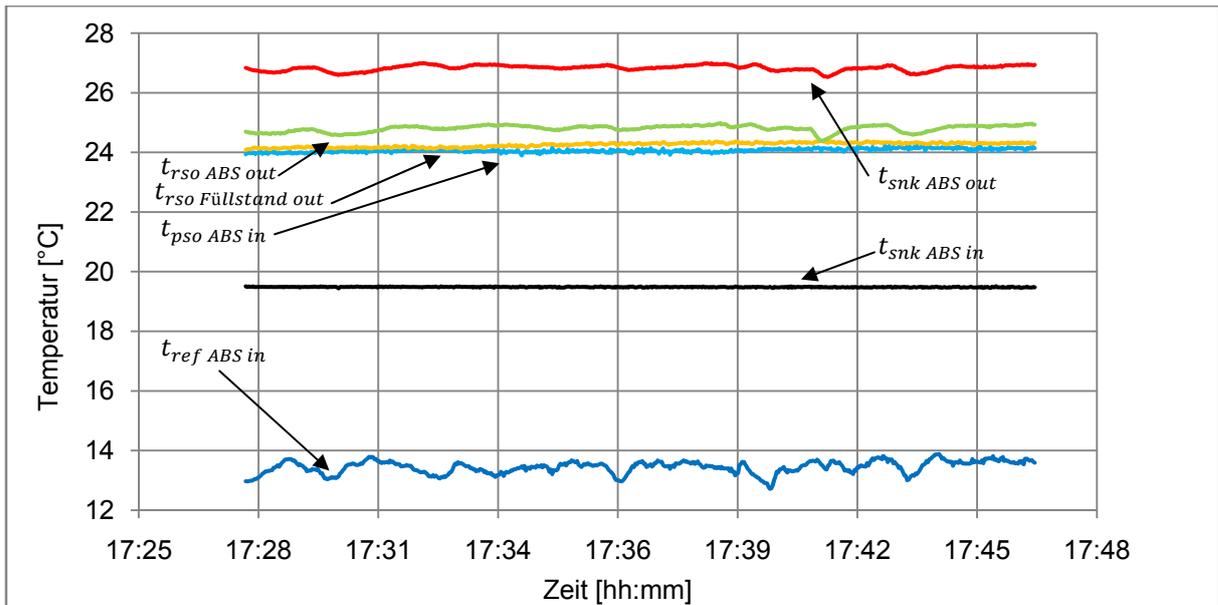


Abbildung 6-10: Temperaturen im Absorber bei stationärem Betrieb

6.5.5 Generator und Dephlegmator

In Abbildung 6-9 sind die Temperaturen im Generator und Dephlegmator dargestellt. An Hand der relativ konstanten Temperaturen der externen Wärmequelle (Heizwasser) $t_{src\ GEN\ in}$ und $t_{src\ GEN\ out}$ erkennt man, dass die Regelung des Elektro-Heizstabes gut funktioniert. Bei einem Massenstrom von 163 kg/h wird eine Wärmeleistung von ca. 2200 W im Generator übertragen.

Vom Lösungswärmetauscher kommend, strömt die reiche Lösung ($t_{rso\ GEN\ in} = 64,6^\circ\text{C}$) in den Generator, wo Ammoniak ausgetrieben wird. Anschließend sammelt sich das Flüssigkeits-Dampfgemisch im Lösungsmittelbehälter mit einer Temperatur von $t_{pso\ GEN\ out} = 97,7^\circ\text{C}$. Während der Dampf über die Rektifikationskolonne in den Dephlegmator ($t_{ref\ DEP\ in} = 58,3^\circ\text{C}$) und anschließend in den Kondensator ($t_{ref\ CON\ in} = 57,8^\circ\text{C}$) eintritt, strömt die arme Lösung über den Lösungswärmetauscher wieder zurück in den Absorber.

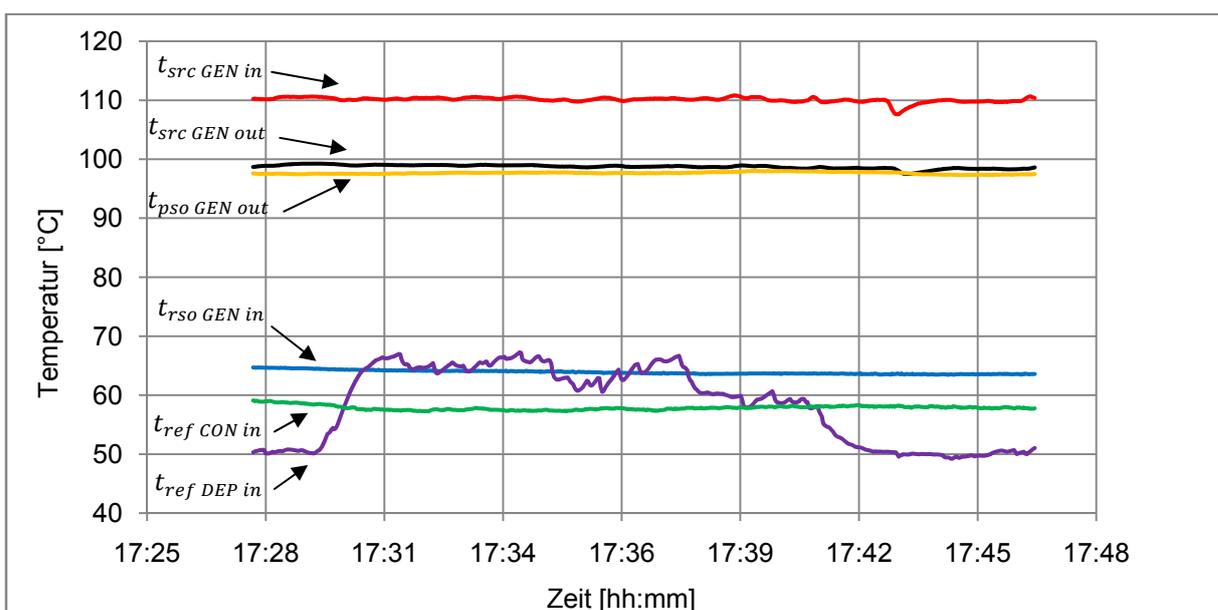


Abbildung 6-9: Temperaturen im Generator und Dephlegmator bei stationärem Betrieb

Die Tatsache, dass teilweise die gemessene Temperatur am Eintritt in den Dephlegmator niedriger als die Temperatur am Kondensator ist, könnte auf ein noch unzureichend gedämmtes Anlegethermoelement zurückzuführen sein.

6.5.6 Lösungswärmetauscher

In Abbildung 6-11 sind die Temperaturen des internen Lösungswärmetauschers dargestellt. In diesem wird die Temperatur der reichen Lösung von $t_{rs0\ SHX\ in} = 24,3^\circ\text{C}$ auf $t_{rs0\ SHX\ out} = 64,6^\circ\text{C}$ angehoben ($\Delta T = 40\ \text{K}$). Auf Grund des geringeren Massenstromes der armen Lösung in Bezug auf die der reichen Lösung, ist die Temperaturdifferenz der armen Lösung wesentlich größer ($\Delta T = 73\ \text{K}$). Sie kühlt sich von ca. 98°C auf 25°C ab.

Für diesen gewählten Betriebspunkt scheint der Lösungswärmetauscher ausreichend groß dimensioniert zu sein. Dafür spricht, dass sich die Temperatur der armen Lösung bis auf die Temperatur der reichen Lösung abkühlt ($t_{rs0\ SHX\ in} \approx t_{ps0\ SHX\ out}$).

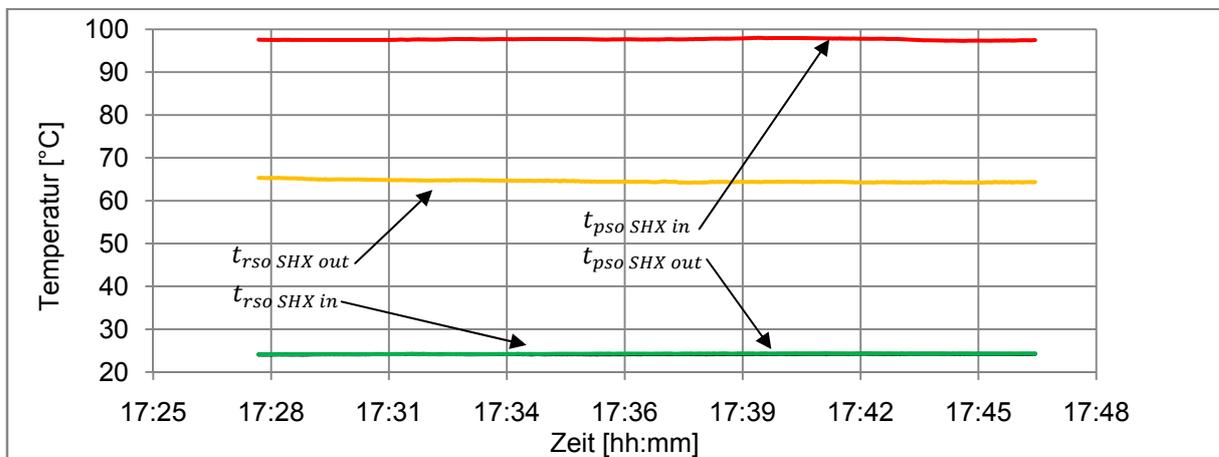


Abbildung 6-11: Temperaturen im Lösungsmittelwärmetauscher SHX bei stationärem Betrieb

7 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

In den nächsten Jahrzehnten wird es immer wichtiger werden, Energie einzusparen, die Effizienz zu steigern und alternative, regionale Energiequellen zu nutzen. Wärmepumpen könnten einen Teil dazu beitragen, indem sie freie Umweltwärme aus Luft, Erdreich oder Grundwasser auf ein nutzbares Temperaturniveau heben. Herkömmliche Kompressions-Wärmepumpen sind trotz aller Vorteile jedoch auf Grund der Verwendung von exergetisch wertvollem Strom nicht gänzlich unumstritten. Bei thermisch angetriebenen Wärmepumpen, wie z.B. Absorptionswärmepumpen ist der Strombedarf wesentlich geringer.

Während Absorptionswärmepumpen im großen Leistungsbereich bereits Stand der Technik sind, konnten sie sich im kleinen Leistungsbereich wegen zu geringer Effizienz bzw. zu hohen Investitionskosten noch nicht durchsetzen. Durch Beimischung von Alkalihydroxiden, wie z.B. NaOH, zu dem binären Stoffpaar Ammoniak-Wasser hofft man, basierend auf Simulationen, auf eine Verbesserung des COP_C von bis zu 23,7% bei Zugabe von 20% NaOH bei gleichzeitiger Senkung der Generatortemperatur (Ganster, 2009). Basierend auf diesen Simulationen, wurde im Rahmen der Diplomarbeit eine Absorptionswärmepumpe aufgebaut, um zukünftig die Simulationsergebnisse verifizieren zu können.

7.1 Korrosion

Auf Grund der Beimischung von Alkalyhydroxiden, wie NaOH bzw. KOH, zum binären Stoffpaar NH_3-H_2O ist mit einem erhöhten Korrosionsangriff zu rechnen. Auf Grund der Verwendung von passivierbaren Edelstählen kann Lochkorrosion bzw. unter mechanischer Belastung auch Spannungsrisskorrosion (SpRK) auftreten. Beide Korrosionserscheinungen treten lokal an mikroskopischen Deckschichtverletzungen auf, während die übrige Oberfläche nicht angegriffen wird. Vor allem SpRK ist sehr gefürchtet, da sie meist ohne Bildung von sichtbaren Korrosionsprodukten unter verformungsarmer Trennung abläuft.

Nach Sommitsch (2008) könnte bei der Verwendung eines üblichen 18/8-Cr/Ni-Stahles (z.B. 1.4301) in wässriger Lösung mit 20% NaOH und einer maximalen Temperatur von $160^\circ C$ SpRK auftreten, während bei Verwendung eines 18/8/2-Cr/Ni/Mo-Stahles (z.B. 1.4571) keine SpRK stattfinden dürfte. Das Problem ist, dass sich all diese Angaben auf wässrige Lösungen mit NaOH ohne NH_3 beziehen. Eine Abschätzung des Korrosionspotenzials des Dreistoffgemisches ist daher schwierig, da nicht ausgeschlossen werden kann, dass durch die zusätzliche Anwesenheit von Ammoniak eine Veränderung der Materialeigenschaften (z.B. Verschlechterung der Deckschichtbildung) hervorgerufen wird. Es können nur ungefähre Rückschlüsse von den binären Systemen NH_3-H_2O oder NaOH- H_2O auf das Korrosionsvermögen des Dreistoffgemisches gezogen werden.

Um ein besseres Bild über das Korrosionsvermögen des Gemisches $NH_3-H_2O-NaOH$ zu bekommen, wurden eigene Korrosionsuntersuchungen angestellt. Dazu wurden mehrere kleine Probenbehälter aus dem Stahl 1.4401 gebaut und dann anschließend mit unterschiedlichen Stahlplättchen (1.4301/1.4571) und Mischungen von bis zu 20% NaOH (salzfreie Basis) gefüllt. Diese Proben wurden dann 3, 5 bzw. 7 Wochen lang einer Temperatur von $160^\circ C$ ausgesetzt. Danach wurden die Proben einer gravimetrischen Prüfung unterzogen und die Probenbehälter einer Dichtheitsprobe.

Wie erwartet ergaben die gravimetrischen Messungen der Stahlproben auf Grund der vorhandenen Passivschicht keine Änderungen zum Ausgangszustand. Es konnte in dieser Zeit kein Materialabtrag festgestellt werden. Im oberen Bereich der Stahlplättchen zeigte sich jedoch eine schwärzliche Verfärbung, die durch gasförmiges Ammoniak hervorgerufen wurde. Die genaue Reaktion konnte noch nicht geklärt werden.

Bei den Probenbehältern jedoch konnten zahlreiche Undichtheiten festgestellt werden. 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 20% NaOH Konzentration gefüllt waren. Sie zeigten sich vor allem in der Nähe der Schweißnähte.

Diese Ergebnisse nähren die Vermutung, dass die Funktionstüchtigkeit des Teststandes durch die Verwendung der Stähle 1.4301/1.4401/1.4571 für das Gemisch $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O-NaOH}$ bei einer Konzentration von bis zu 20% NaOH und einer maximalen Temperatur von 160°C nicht ausreichend gewährleistet ist. Um die Anlage dennoch bei diesen Bedingungen betreiben zu können, ist voraussichtlich ein Korrosionsschutz notwendig. Dieser könnte neben der Beizung der Schweißnähte auch der Einsatz von Opferanoden oder einer externen Stromquelle sein.

Ob auch bei geringeren NaOH Konzentrationen Korrosionserscheinungen auftreten, könnte in Zukunft über elektrochemische Messungen untersucht werden. Eine Methode zur elektrochemischen Messung stellt die potentiodynamische Polarisation dar. Damit können auch kleinste Korrosionsströme erfasst werden.

7.2 Aufbau des Systemteststandes

Als einer der wichtigsten Parameter für den Aufbau des Teststandes wurde die messtechnische Zugänglichkeit gesehen. Durch den Einbau von Schaugläsern im Fallfilmverdampfer und Fallfilmabsorber kann man einen Einblick in die einzelnen Komponenten erlangen und mögliche Auswirkungen der Zusätze, wie NaOH oder KOH, auf den Fallfilm direkt beobachten.

Es wurde eine einstufige Absorptionswärmepumpe mit einem Lösungsmittelwärmetauscher realisiert.

Als Verdampfer wurde, wie bereits erwähnt, ein Fallfilmverdampfer realisiert. Dabei fließt das flüssige Kältemittel auf der Außenseite eines Rohres von oben nach unten, während innerhalb des Rohres das im Gegenstrom geführte Kaltwasser das Kältemittel verdampfen lässt. Um eine bessere Benetzung des Fallfilms auf der Kältemittelseite zu erlangen, wurde auf der Außenseite des Rohres eine durchlaufende Wendel angebracht.

Auch für den Absorber wurde ein Fallfilmverdampfer verwendet. Er ist gleich aufgebaut wie der Verdampfer aber vom Durchmesser etwas größer. Dabei tritt an höchster Stelle des Absorbers die arme Lösung ein und fließt dann entlang der Wendel hinunter, während das vom Verdampfer kommende Kältemittel von unten nach oben strömt. Dabei wird die Lösung angereichert und fließt am Boden des Absorbers in Richtung Lösungsmittelpumpe.

Die Komponenten Absorber und Verdampfer wurden so von der Höhe platziert, 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.

Für Generator, Lösungsmittelwärmetauscher und Kondensator wurden herkömmliche Plattenwärmetauscher verwendet. Als Lösungsmittelpumpe wurde eine Membranpumpe gewählt, die durch einen Frequenzumrichter drehzahl geregelt werden kann. Als Lösungsmitteldrossel wird ein manuell verstellbares Nadelventil verwendet, während für die Kältemitteldrossel ein elektronisch gesteuertes Magnetventil vorgesehen ist. Zusätzlich wurden zur Aufnahme der Lösung bzw. des Kältemittels noch ein Lösungsmittel- und Kältemittelbehälter eingebaut.

Der Kältemittelbehälter wurde direkt unterhalb des Kondensators angeordnet, sodass das Kondensat ungehindert in den Sammler gelangen kann.

Für die Rektifikation des Kältemitteldampfes wurde eine Füllkörperkolonne gebaut. Sie besitzt zwei Stufen die mit Metall-Raschigringen gefüllt sind. Am oberen Teil der Kolonne sitzt ein Dephlegmator, der als Rohrwendel ausgeführt wurde. Oberhalb des Dephlegmators wurde noch ein Tropfenabscheider installiert. Das besondere an dieser Rektifikationskolonne ist, dass die Abtriebssäule durch manuelle Ventile „deaktivierbar“ ist.

Die Komponenten Rektifikationskolonne, Generator und Lösungsmittelbehälter wurden so angeordnet, dass die von der Rektifikationskolonne kommende reiche Lösung durch den Niveauunterschied über den Generator in den Lösungsmittelbehälter fließen kann.

7.3 Messtechnik und Regelung

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.

Der Kältemittelmassenstrom wird über eine elektronisch gesteuerte Kältemitteldrossel geregelt. Zur Regelung des Massenstroms der armen Lösung kommt ein manuell verstellbares Nadelventil zum Einsatz. Der Massenstrom der reichen Lösung ergibt sich im stationären Betriebszustand automatisch. Zur Aufrechterhaltung des stationären Zustandes wird die Lösungsmittelpumpe über einen Frequenzumformer drehzahl geregelt. Als Regelgröße dient ein Flüssigkeitspegel in einem Füllstandsbehälter nach dem Absorber.

Die externen Temperaturniveaus des Kalt-, Kühl- und Heizwasserkreises können ebenfalls geregelt werden.

Für die Messdatenerfassung, wie auch für die Regelung des Prozesses wird ein, auf LabVIEW basierendes, Programm verwendet.

Zur Bestimmung der NaOH Konzentration im Dreistoffgemisch wurden unterschiedliche Methoden, wie z.B. die Messung des pH-Wertes oder der Leitfähigkeit, untersucht. Während sich die Bestimmung mittels pH-Wert voraussichtlich nicht eignet, müssen zur Bestimmung der Konzentration mittels elektrischer Leitfähigkeit noch weitere Untersuchungen angestellt werden.

7.4 Inbetriebnahme

Nach fertiggestelltem Aufbau konnte die Absorptionswärmepumpe in Betrieb genommen werden. Es ist zu erwähnen, dass die Inbetriebnahme zur Funktionskontrolle der einzelnen Komponenten und zur Voreinstellung der einzelnen Regelparameter dient. Die nötigen Feineinstellungen werden nach erfolgreicher Inbetriebnahme später ermittelt. Weiters gilt zu erwähnen, dass die bisherigen Messergebnisse nur grobe Anhaltswerte liefern, da die gesamte Anlage zum Zeitpunkt der Inbetriebnahme noch unzureichend gedämmt war und die Prozesstemperaturen der Absorptionswärmepumpe mit Hilfe von Anlegethermoelementen ermittelt wurden. Deshalb sind Rückschlüsse auf die Effizienz der Anlage derzeit noch nicht möglich.

Nach einigen Anpassungen bei den Regeleinstellungen konnte ein stationärer Betriebspunkt der Absorptionswärmepumpe gefahren werden. Im stationären Betrieb lieferte die Absorptionswärmepumpe zufriedenstellende Ergebnisse. Die Rücklaufemperatur des Kaltwassers lag bei 15°C, während die Vorlaufemperaturen des Kühlwassers bei 19,5°C und die des Heizwassertemperatur bei 110°C lagen. Der Sollwert für die Temperaturdifferenz

des Kältemittels zwischen Ein- und Austritt im Verdampfer betrug 10 K. Da bei diesen Heizwassertemperaturen noch keine Rektifikation notwendig war, wurde die Abtriebssäule nicht aktiviert.

Bei einem mittleren Massenfluss der reichen Lösung von 14,64 kg/h und 3,28 kg/h beim Kältemittel ergab sich ein spezifischer Lösungsumlauf von $f = 4,46$. Die Mittelwerte der Drücke lagen bei 12,89 bar bzw. 4,74 bar. Der Temperaturhub betrug ca. 10 K und der Temperaturschub ca. 75 K. Dabei ergaben sich folgende Wärmeleistungen:

Tabelle 7-1: Mittelwerte der Wärmeleistungen im stationären Betrieb

\dot{Q}_{GEN}	2180 W
\dot{Q}_{EVA}	1015 W
\dot{Q}_{ABS}	-1506 W
\dot{Q}_{CON}	-1427 W
\dot{Q}_{DEP}	-164 W

Der Verdampfer konnte im stationären Betrieb die vorgegebene Temperaturdifferenz des Kältemittels zwischen Austritt und Eintritt im Verdampfer von 10 K relativ konstant halten. Es ist zu erwähnen, dass der im Gegenstrom geführte Verdampfer bei diesem Betriebspunkt eine Leistung von rund 1000 W übertrug. Dabei wurden relativ große Temperaturdifferenzen zwischen Kaltwassereintritt und Kältemittelaustritt von $\Delta T_1 = 6$ K bzw. Kaltwasseraustritt und Kältemittelintritt von $\Delta T_2 = 12$ K gemessen. Dies deutet eventuell auf eine etwas zu kleine Dimensionierung des Verdampfers hin.

Der Kondensator, der in Gleichstrom geführt ist, ermöglicht sehr kleine Temperaturdifferenzen zw. Kältemittelaustritt und Kühlwasseraustritt (zw. 0,2 K und 2 K). Aus den Ergebnissen kann somit geschlossen werden, dass der Plattenwärmetauscher gut geeignet ist. In nächster Zeit wird die Gleichstromführung des Kondensators auf eine für den Prozess optimalere Gegenstromführung umgebaut.

Im stationären Betrieb erreicht der im Gegenstrom geführte Absorber in diesem Betriebspunkt eine Leistung von 1,5 kW. Betrachtet man wiederum die Temperaturdifferenzen zwischen Kühlwassereintritt und reicher Lösung Austritt von $\Delta T_1 = 5$ K, bzw. Kühlwasseraustritt und arme Lösung Eintritt von $\Delta T_2 = 3$ K, so erkennt man, dass die Temperaturdifferenzen eher gering sind. Das lässt darauf schließen, dass die Leistung des Absorbers bei anderen Betriebszuständen noch vergrößert werden kann.

Auch der Generator arbeitete zufriedenstellend. Die vom Lösungswärmetauscher kommende reiche Lösung wurde durch den im Gegenstrom geführten externen Heizwasserkreis von 65°C auf 98°C erwärmt, während die externe Heizwassertemperatur von 110°C auf 100°C abnahm.

Der Lösungswärmetauscher scheint ebenfalls ausreichend groß dimensioniert zu sein. Dafür spricht, dass sich die Temperatur der armen Lösung annähernd bis auf die Temperatur der reichen Lösung abkühlt.

7.5 Ausblick

Die Absorptionswärmepumpe wird im Weiteren nun zuerst für umfangreiche Versuche mit $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ verwendet. Diese Messergebnisse dienen als Vergleichsbasis für das Dreistoffsystem $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O-NaOH}$. Anschließend ist es geplant schrittweise NaOH beizumischen und die Änderungen in Bezug auf das binäre Stoffsystem erfasst. Auf Grund der möglichen Korrosion ist noch nicht klar, bis zu welchen NaOH Konzentrationen die Beimischung erfolgen kann. Verschiedene Möglichkeiten, wie die Installation von Opferanoden, oder das Beizen der Schweißnähte, werden noch näher untersucht, um einen

eventuellen Einsatz von höher konzentrierten NaOH-Gemischen realisieren zu können. In Bezug auf die Bestimmung der NaOH-Konzentration mittels elektrischer Leitfähigkeit sind noch weitere Messungen mit unterschiedlichen $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}/\text{NaOH}$ Konzentrationen geplant.

LITERATURVERZEICHNIS

AD Merkblätter (1997), Verordnung über Druckbehälter, Druckgasbehälter und Füllanlagen, Verband der Technischen Überwachungs-Vereine e.V., Berlin

Balamuru Vinay G., **Ibrahim** Osama M., **Barnett** Stanley M. (2000): „Simulation of ternary ammonia-water-salt absorption refrigeration cycles“, International Journal of Refrigeration. Vol.23

Bargel Hans-Jürgen, **Schulze** Günter (2008): „Werkstoffkunde“ Berlin 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 NH₃-H₂O-NaOH and NH₃-H₂O-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 Horst, (2008): „Chemie der Werkstoffe“, Wiesbaden : B.G. Teubner Verlag, ISBN 978-3-8351-0223-1

Bruno Joan Carles, **Vidal** Alvaro, **Esteve** Xavier, **Coronas** Alberto (2005): „Modelling and Thermal Analysis of Ammonia-Water-Sodium Hydroxide Absorption Refrigeration Cycles“ International Sorption Heat Pump Conference. 2005.

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

Ganster Stefan (2009): „Simulation eines NH₃/H₂O/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 Jürgen, **Brehm** Axel (1996): „Grundoperationen“, Stuttgart New York : Georg Thieme Verlag, ISBN 3-13-687401-3

Gräfen H., **Spähn** H. (1967): „Probleme der elektrochemischen Korrosion in der Hochdrucktechnik“, Chemie-Ing.-Techn. Vol.39

Grote Karl-Heinrich, **Feldhusen** Jörg. (2005): „Dubel, Taschenbuch für den Maschinenbau, Kapitel E Anhang“, Berlin Heidelberg New York, Springer Verlag, ISBN 3-540-22142-5

Kelly Robert G., **Scully** John R., **Shoemith** David W., **Buchheit** Rudolph G. (2003): „Electrochemical Techniques in Corrosion Science and Engineering“, New York Basel, Marcel Dekker

Kotenko O. (2009): „Siedelinien bei verschiedenen NaOH Konzentrationen“, Institutsinterne Veröffentlichung TU Graz, Institut für Wärmetechnik

Kotenko O., **Moser** H., **Rieberer**, R. (2010): „Thermodynamic Simulation of Alternative Absorption Heat Pumping Processes Using Natural Refrigerants“, 9th IIR Gustav Lorentzen Conference, Sydney, Australia

Latscha Hans Peter, **Klein** Helmut Alfons (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
- Loewer, Bosnjakovic, Grabenhenrich, Knoche, Korsmeier, Malewski, Mühlmann, Seher, Stehmeier, Stephan, Weßing** (1987): „Absorptionswärmepumpen“, Karlsruhe, C. F. Müller
- Marr** R. (1997): "Thermische Verfahrenstechnik 1", Skriptum zur Vorlesung, Hochschülerschaft an der TU Graz GmbH
- Mittemeijer** E. J., (2009): „Protokoll zur Korrosion“, Universität Stuttgart, Institut für Materialwissenschaft, <http://www.uni-stuttgart.de/imtk/lehrstuhl1/Scripte/Pr-kor.pdf>
- Mortimer** Charles E., **Müller** Ulrich (2007): „Chemie“, Stuttgart, Georg Thieme Verlag
- Moser** Harald (2008): „Ammoniak/Wasser-Absorptionswärmepumpe kleiner Leistung zum Heizen und Kühlen“, Dissertation an der technischen Universität Graz, Institut für Wärmetechnik der TU Graz
- Niebergall** Wilhelm (1981): „Sorptionskältemaschinen“, Berlin Heidelberg New York, Springer-Verlag, ISBN 3-540-02404-2
- Niederhauser** Th., **Trepp** Ch. (1994): „Wärme- und Stoffübergang im Wasser/Ammoniak-Rieselfilm an glatten und rauhen Rohroberflächen“, Wärme- und Stoffübertragung. Vol.29
- Polifke** W., **Kopitz** J. (2005): „Wärmeübertragung“, Pearson Studium
- Rieberer** René, **Kotenko** Oleksandr, **Moser** Harald, **Heinz** Andreas, **Enzi** Johannes, **Hollegger** Gernot, **Ganster** Stefan (2009): „1. Zwischenbericht Feasibility Study innovative Absorptions-Wärmepump-Prozesse“, Technische Universität Graz
- Roos** E, **Maile** K. (2005): „Werkstoffkunde für Ingenieure“, Berlin Heidelberg, Springer-Verlag, ISBN 3-540-22034-8
- Salavera** Daniel (2005): "Propiedades Termofísicas de Nuevos Fluidos de Trabajo" Dissertation an der Universität Rovira i Virgili
- Sommitsch** C. (2008): „Skriptum zur Vorlesung Korrosion und Korrosionsschutz“, Technische Universität Graz, Institut für Werkstoffkunde
- Speckhardt** H., **Gugau** M. (2005): „Korrosion und Korrosionsschutz von Metallen“ in „Dubbel - Taschenbuch für den Maschinenbau“, Berlin Heidelberg, Springer-Verlag
- Steu** Simona, **Altisent** Oriol, **Salavera** Daniel, **Bruno** Joan Carles, **Coronas** Alberto, (2008a): „A Basis for the Development of New Ammonia-Water-Sodium Hydroxide Absorption Chillers“, ISHP Conference Seoul
- Steu** Simona, **Bruno** Joan Carles, **Coronas** Alberto, **Roman** Fresnedo San, **Ortiz** Inmaculada (2008b): „Separation of Ammonia/Water/Sodium Hydroxide Mixtures Using Reverse Osmosis Membranes for Low Temperature Driven Absorption Chillers“, Ind. Eng. Chem. Res. Vol.47
- Vauck** Wilhelm R.A., **Müller** Hermann A. (2000): „Grundoperationen chemischer Verfahrenstechnik“, Stuttgart, Dt. Verl. für Grundstoffindustrie
- VDI-Wärmeatlas** (2006): "Berechnungsblätter für den Wärmeübergang", Berlin Heidelberg New York, Springer-Verlag, ISBN-10: 3-540-25504-4

Ziegler F. (1997): „Sorptionswärmepumpen“, Habilitationsschrift, Forschungsbericht des Deutschen Kälte- und Klimatechnischen Vereins, Vol.57

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abbildung 2-1:	Schematische Darstellung: li.: Kompressionswärmepumpe; re.: AWP (Moser, 2008).....	3
Abbildung 2-2:	Vergleich volumetrische Kälteleistung vs. Sättigungstemperatur versch. Kältemittel	4
Abbildung 2-3:	Siebbodenkolonne (Mortimer, et al., 2007).....	7
Abbildung 2-4:	Darstellung eines einstufigen AWP-Prozesses im log p vs. 1/T Diagramm (Moser, 2008).....	8
Abbildung 2-5:	Temperaturniveaus & Wärmeflüsse bei der Heizanwendung (li); Kühlanwendung (re).....	9
Abbildung 2-6:	Molekülgeometrie links: H ₂ O, rechts: NH ₃ ,	11
Abbildung 2-7:	Auflösungsprozess eines Ionenkristalls in Wasser (Mortimer, 2007).....	12
Abbildung 2-8:	NH ₃ vs. NH ₄ ⁺ in Abhängigkeit des pH-Wertes	13
Abbildung 2-9:	Siedelinien bei verschiedenen NaOH Konzentrationen	14
Abbildung 3-1:	Wechselwirkung der Einflussfaktoren auf die Korrosion (Roos, et al., 2005)	16
Abbildung 3-2:	Halbzelle	17
Abbildung 3-3:	Strom-Potentialkurve eines Metalls (Mittemeijer, 2009)	17
Abbildung 3-4:	li.: Anodische Teilstromkurven für Cu und Fe; re.: Kathodische Teilstromkurven der H ₂ -Korrosion in Abhängigkeit vom pH-Wert (Bargel, et al., 2008).....	19
Abbildung 3-5:	Vollständiges Stromdichte-Spannungsdiagramm eines unter Wasserstoffentwicklung korrodierenden Metalls (Mittemeijer, 2009).....	19
Abbildung 3-6:	Summenstromkurven für verschiedene Metalle bei Wasserstoffkorrosion (Bargel, et al., 2008)	20
Abbildung 3-7:	Kathodische Teilstromkurven bei Wasserstoff- und Sauerstoffkorrosion (Bargel, et al., 2008)	20
Abbildung 3-8:	Stromdichte-Potenzial-Kurve einer FeCr-Legierung in H ₂ SO ₄ (Mittemeijer, 2009).....	21
Abbildung 3-9:	li.: Prinzip Lochkorrosion (Roos, et al., 2005), re.: Abhängigkeit des Lochfraßpotentials vom pH-Wert des Elektrolyten (Speckhardt, et al., 2005)	22
Abbildung 3-10:	Ablauf der SpRK (Speckhardt, et al., 2005).....	23
Abbildung 3-11:	Mechanismus der SpRK (Roos, et al., 2005).....	23
Abbildung 3-12:	Einfluss von Zugspannungen auf den Verlauf der Strom-Spannungskurven in 0,1 % NaCl-Lösung, pH=7 (Gräfen, et al., 1967)	24
Abbildung 3-13:	SpRK-Bereich verschiedener Werkstoffe in unterschiedlicher NaOH Konzentration in H ₂ O (Sommitsch, 2008)	25
Abbildung 3-14:	li.: Abmaß eines Probenbehälters; mi.: geöffneter Probenbehälter re.: Probenbehälter im Ofen.....	26
Abbildung 3-15:	Proben mit Verfärbung durch NH ₃ im vorher/nacher Vergleich	27
Abbildung 3-16:	Liegende Probenbehälter im Trockenofen nach Ablauf der Versuchsdauer	28

Abbildung 3-17:	li.: Probenbehälter I mit Korrosionsangriff Schweißnaht unten, re.: Probenbehälter C mit kleinen Punkten Schweißnaht oben.....	28
Abbildung 3-18:	li.: Probenbehälter B mit Korrosionsangriff bei Rohranschluss, re.: Probenbehälter C mit Austritt bei Gewindeverschraubung	29
Abbildung 3-19:	Fotos der Schweißverbindungen der Probenbehälter vor Testbeginn und nach Laufzeiten von 3, 5 bzw. 7 Wochen	30
Abbildung 4-1:	Prozessführung AWP-Teststand.....	31
Abbildung 4-2:	Darstellung eines einstufigen AWP-Prozesses im log p vs. 1/T Diagramm (Diagrammquelle: http://mrc-eng.com/aquaammonia.htm , [14.12.09. 12:40])	32
Abbildung 4-3:	Schema Fallfilm-Verdampfer (Detail A Wendeln und Verteilstück).....	35
Abbildung 4-4:	Innenrohr, Verteilstück und Außenrohr (EVA)	36
Abbildung 4-5:	Schema Fallfilm-Absorber (Detail A Verteilstück und Wendeln).....	38
Abbildung 4-6:	Prinzip Membranpumpe.....	39
Abbildung 4-9:	Verschiedene Schaltungsvarianten der Rektifikationskolonne (Abtriebssäule li.: nicht aktiv, re: aktiv).....	42
Abbildung 4-8:	Detail oben: Dephlegmator; unten: Raschig-ringe	42
Abbildung 4-7:	Konstruktionszeichnung Rektifikationskolonne.....	42
Abbildung 4-10:	Siebboden der Rektifikationskolonne.....	43
Abbildung 4-11:	Foto der aufgebauten Absorptionswärmepumpe	46
Abbildung 5-1:	Schema der installierten Messtechnik	47
Abbildung 5-2:	Bestimmung des Volumenflusses der reichen Lösung: \dot{V} vs. Spannung (Betrieb mit Wasser)	50
Abbildung 5-3:	Bestimmung Volumenfluss der reichen Lösung: relativer Fehler vs. Volumenfluss (Betrieb mit Wasser).....	50
Abbildung 5-4:	Bestimmung des Volumenflusses der armen Lösung: V vs. p_{diff} (Betrieb mit Wasser).....	51
Abbildung 5-5:	Bestimmung Volumenfluss der arme Lösung: relativer Fehler vs. Volumenfluss (Betrieb mit Wasser).....	52
Abbildung 5-6:	Elektrische Leitfähigkeit von NaOH und KOH in H ₂ O bei 20°C und unterschiedlichen Massenkonzentrationen (nach Lide, 2007).....	54
Abbildung 5-7:	Elektrische Leitfähigkeit von KOH in H ₂ O bei unterschiedlichen Temperaturen und Massenkonzentrationen (nach Gilliam et al., 2007)	55
Abbildung 5-8:	Testaufbau zur Bestimmung der Leitfähigkeit bei verschiedenen Konzentrationen von NaOH in H ₂ O und NH ₃	56
Abbildung 5-9:	Gemessene elektrische Leitfähigkeit von NaOH in H ₂ O in Abhängigkeit der Temperatur für verschiedene Konzentrationen (salzfreie Basis)	56
Abbildung 5-10:	Gemessene elektrische Leitfähigkeit von NaOH in H ₂ O in Abhängigkeit der Konzentration für verschiedene Temperaturen.....	57
Abbildung 5-11:	Gegenüberstellung der gemessenen elektrischen Leitfähigkeit von NaOH in H ₂ O bzw. NaOH in H ₂ O und NH ₃ in Abhängigkeit der Temperatur.....	58
Abbildung 6-1:	Inbetriebnahme – Problem: Regelung Lösungsmittelpumpe vs. Füllstand	60
Abbildung 6-2:	Inbetriebnahme – Problem: Massenströme vs. Lösungsmitteldrossel; Massenströme	61

Abbildung 6-3:	Inbetriebnahme - Problem: Massenströme vs. Lösungsmitteldrossel; Wärmeleistungen.....	61
Abbildung 6-4:	Überhitzung Verdampfer vs. Niederdruck.....	62
Abbildung 6-5:	Massenströme und Drücke bei stationärem Betrieb.....	64
Abbildung 6-6:	Wärmeleistungen und COP bei stationärem Betrieb.....	64
Abbildung 6-7:	Temperaturen und Druck im Verdampfer bei stationärem Betrieb.....	65
Abbildung 6-8:	Temperaturen und Druck im Kondensator bei stationärem Betrieb.....	66
Abbildung 6-9:	Temperaturen im Generator und Dephlegmator bei stationärem Betrieb.....	67
Abbildung 6-10:	Temperaturen im Absorber bei stationärem Betrieb.....	67
Abbildung 6-11:	Temperaturen im Lösungsmittelwärmetauscher SHX bei stationärem Betrieb.....	68
Abbildung A-1:	Fotos der Schweißverbindungen der Probenbehälter E und A vor Testbeginn und nach Laufzeiten von 3 bzw. 5 Wochen.....	81
Abbildung A-2:	Fotos der Schweißverbindungen der Probenbehälter J,F,D,H,I,B vor Testbeginn und nach Laufzeiten von 3, 5 bzw. 7 Wochen.....	82
Abbildung B-1:	Konstruktionszeichnung Fallfilmverdampfer.....	83
Abbildung B-2:	Konstruktionszeichnung Fallfilmabsorber.....	84

TABELLENVERZEICHNIS

Tabelle 3-1:	SpRK-Empfindlichkeit verschiedener hochlegierter Stähle und Nickellegierungen in Wasser mit 100 ppm Chlorid und 50 ppm Sauerstoff bei 300°C (Gräfen, et al., 1967)	24
Tabelle 3-2:	Übersicht der realisierten Mischungen in den Probenbehältern	27
Tabelle 4-1:	Wärmeübergangszahlen für Verdampfer	37
Tabelle 4-2:	Wärmeübergangszahlen im Fallfilm-Absorber	39
Tabelle 5-1:	Konstanten im Polynom zur Bestimmung des Volumenflusses der reichen Lösung (Gl. 5-1).....	50
Tabelle 5-2:	Konstanten im Polynom zur Berechnung des Volumenflusses der armen Lösung (Gl. 5-2).....	52
Tabelle 5-3:	Dichte und pH-Werte unterschiedlicher NH ₃ -H ₂ O-NaOH Konzentrationen	54
Tabelle 5-4:	Konstanten zur Bestimmung der Leitfähigkeit von NaOH in H ₂ O in Abhängigkeit der Temperatur bei verschiedenen NaOH Konzentrationen (Gl. 5-8)	57
Tabelle 6-1:	Mittelwerte für Wärmeleistung im stationären Betrieb	65
Tabelle 7-1:	Mittelwerte für Wärmeleistung im stationären Betrieb	72
Tabelle A-1:	Übersicht der realisierten Mischungen in den Probenbehältern.....	81

ANHANG A

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

Probenbehälter	Konzentration			Versuchsdauer
	NH ₃	H ₂ O	NaOH	
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

E	NH ₃	H ₂ O	NaOH	A	NH ₃	H ₂ O	NaOH
	9,80	90,20	-		13,52	86,48	-
Laufzeit 3 Wochen				Laufzeit 5 Wochen			

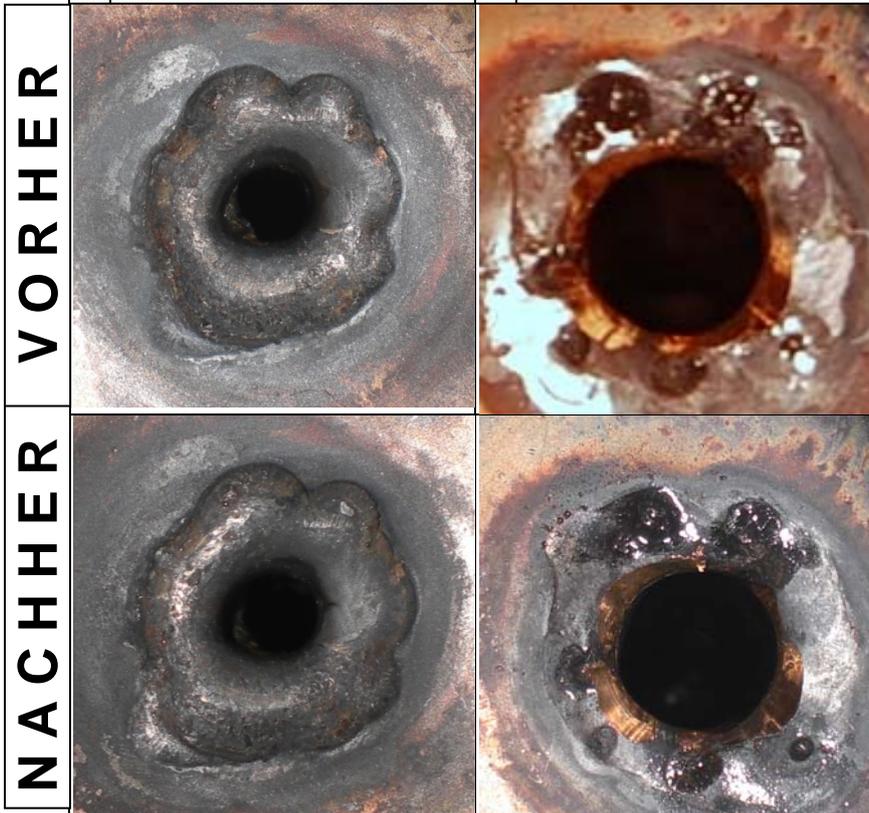


Abbildung A-1 Fotos der Schweißverbindungen der Probenbehälter E und A vor Testbeginn und nach Laufzeiten von 3 bzw. 5 Wochen

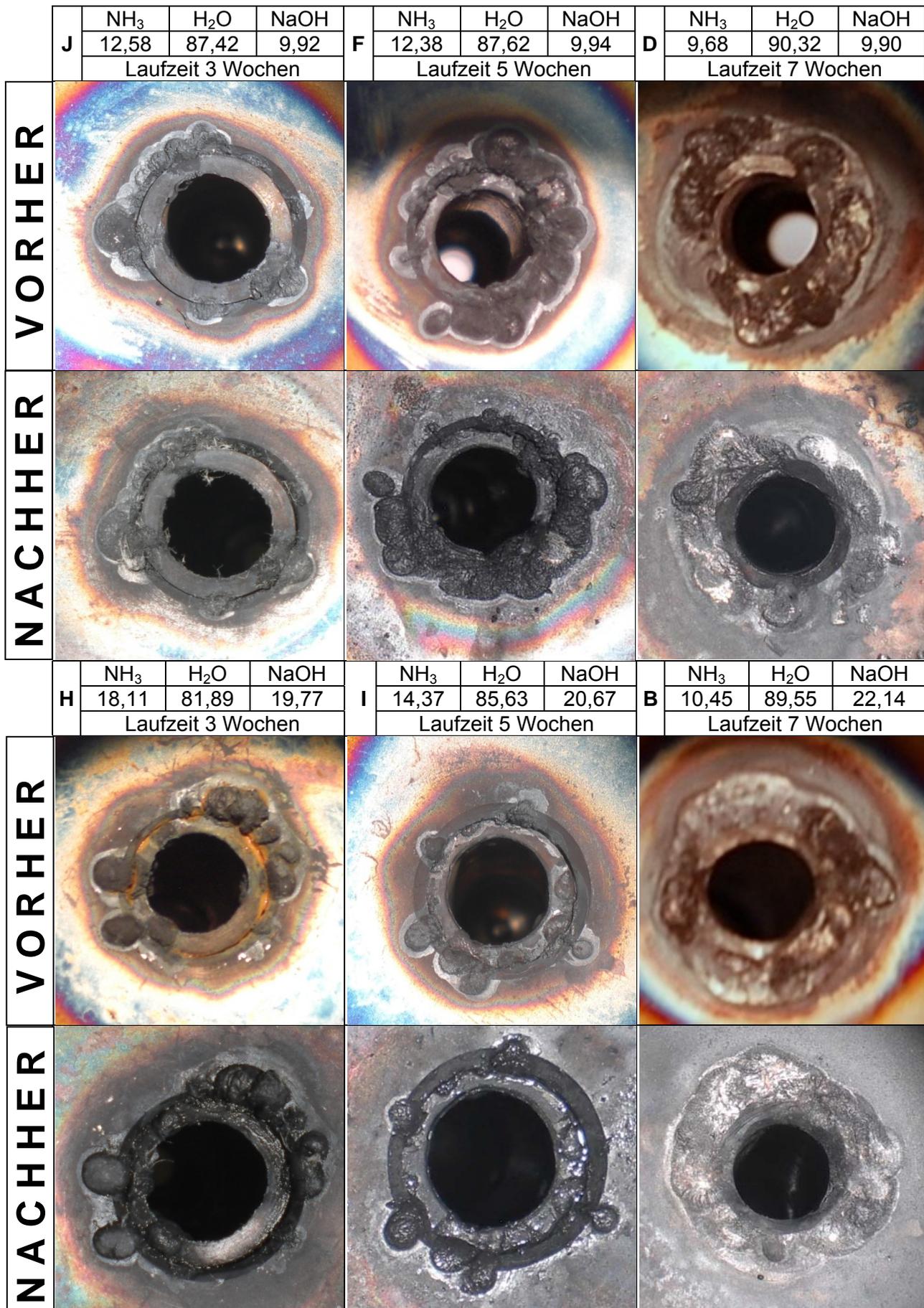


Abbildung A-2 Fotos der Schweißverbindungen der Probenbehälter J,F,D,H,I,B vor Testbeginn und nach Laufzeiten von 3, 5 bzw. 7 Wochen

ANHANG B

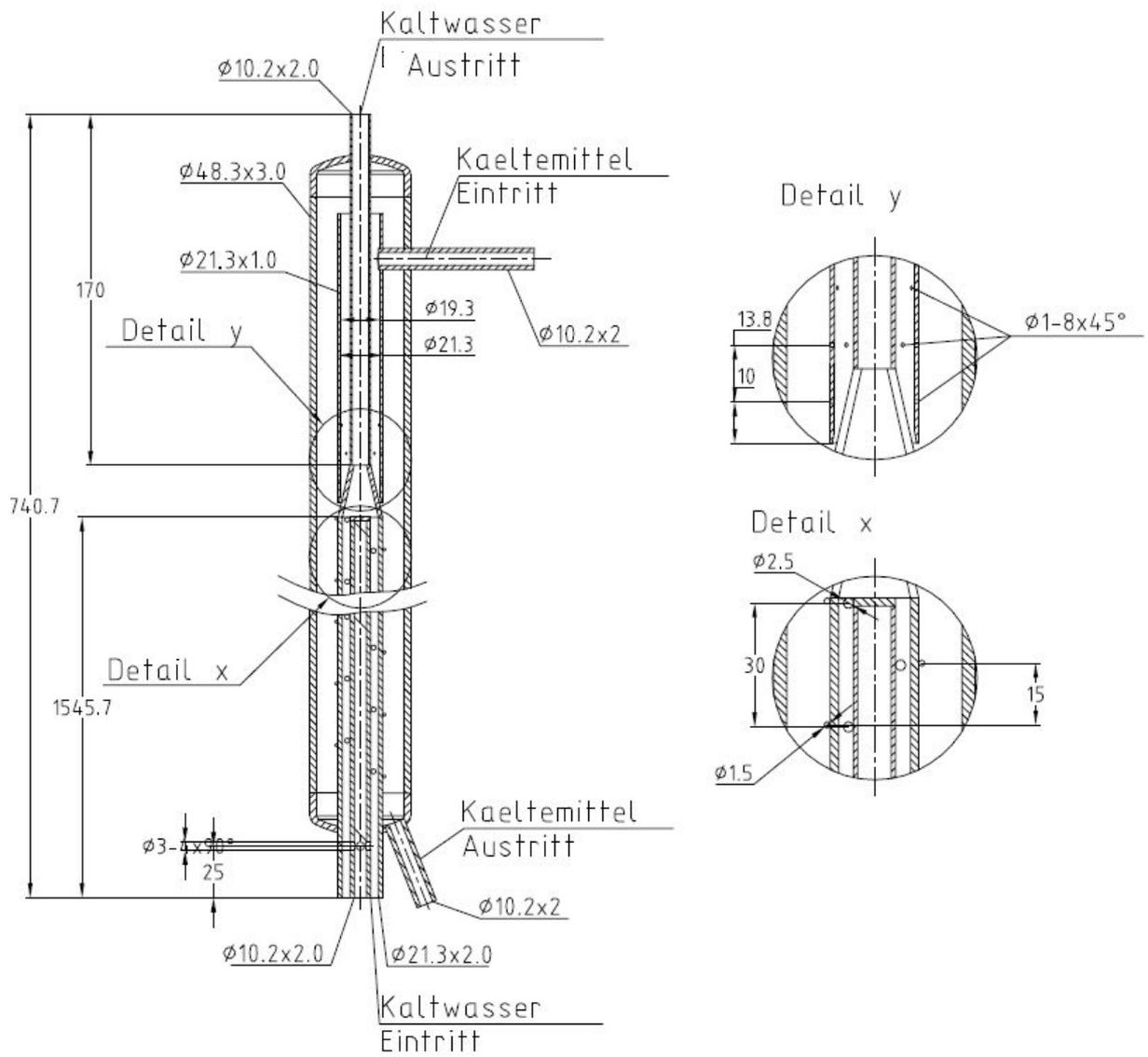


Abbildung B-1 Konstruktionszeichnung Fallfilmverdampfer

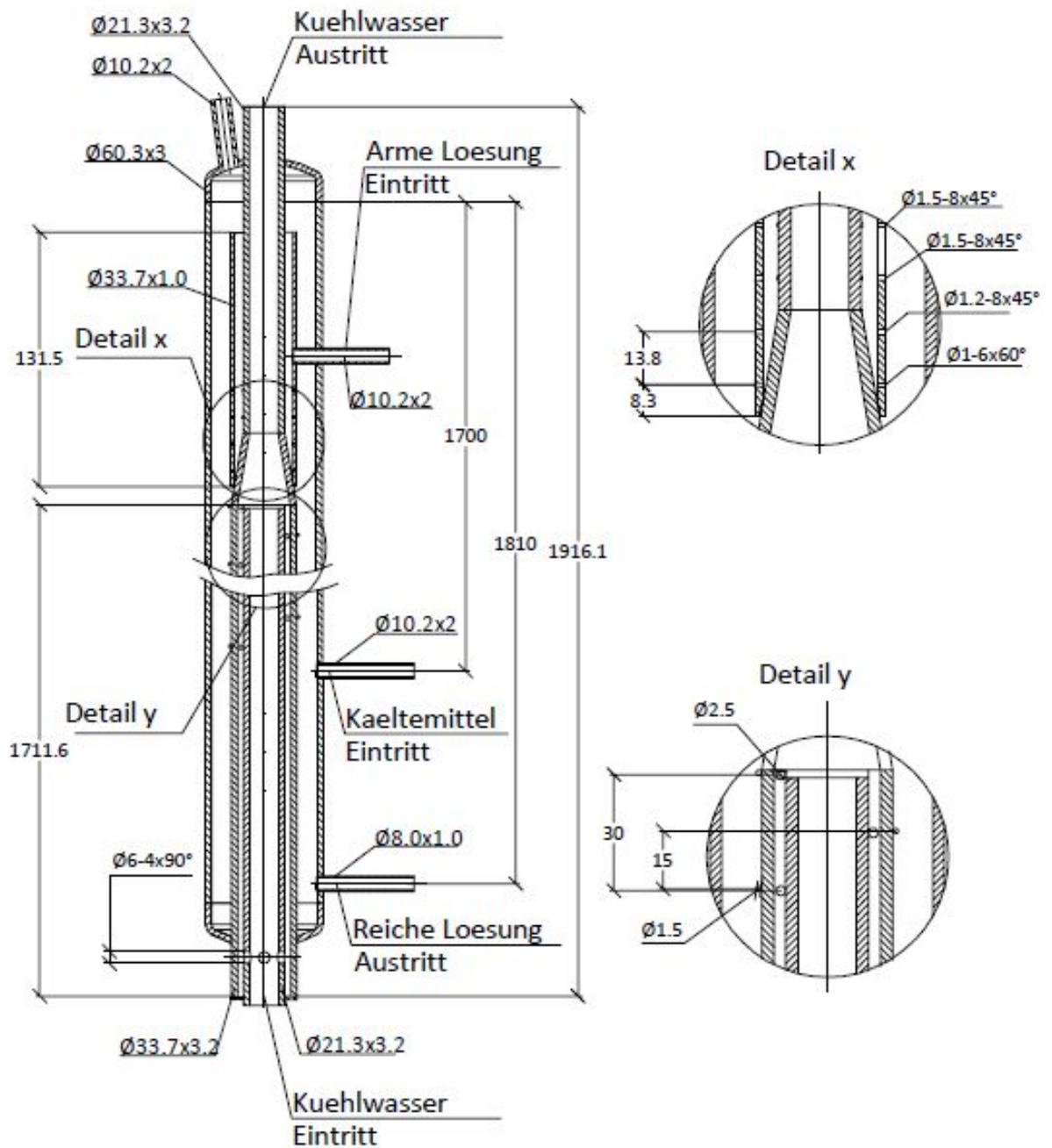


Abbildung B-2 Konstruktionszeichnung Fallfilmabsorber