

**ALTERNATIVE
ARBEITSTOFFGEMISCHE FÜR
KOMPRESSIONS/ABSORPTIONS-
WÄRMEPUMPEN
FÜR DIE ANWENDUNG IM
HOCHTEMPERATURBEREICH**

von

BSc. Markus RABENSTEINER

als Masterarbeit der Kommission zur Abhaltung der Masterprüfung der Studienrichtung
Wirtschaftsingenieurwesen-Maschinenbau an der Technischen Universität Graz über das
Institut für Wärmetechnik vorgelegt.

Beurteiler:

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

Betreuer

Dipl.-Ing. David Hannl
MSc. Oleksandr Kotenko

Graz, im November 2012

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

.....

(Markus Rabensteiner)

Kurzfassung

Titel: Alternative Arbeitsstoffgemische für Kompressions/Absorptions-Wärmepumpen für die Anwendung im Hochtemperaturbereich

Autor: BSc. Markus Rabensteiner

Stichworte: Betriebsverhalten, Stoffdaten, Datenregression, Simulationsrechnung

Im Zuge dieser Masterarbeit wurden alternative Arbeitsstoffgemische für die Verwendung in Kompressions/Absorptions-Wärmepumpen recherchiert und ihr Betriebsverhalten anhand von Simulationsrechnungen untersucht. Mit der zu entwickelnden Anlagenkonfiguration werden Temperaturniveaus über 100°C angestrebt, so dass von einer Hochtemperaturanwendung gesprochen werden kann.

Eine der Hauptaufgaben dieser Arbeit war es, Stoffdatenbanken der Arbeitsstoffgemische für die Berechnung zu finden. Diese Daten mussten auf ihre Vollständigkeit für den gegebenen Anwendungsfall und auf ihre Genauigkeit überprüft werden. In den Simulationsprogrammen sind die Datenbanken so hinterlegt, dass die Programme durch Regression oder in Form von Gleichungen darauf zugreifen können.

Da es durch die breite Anwendung und Verfügbarkeit von NH₃-Kompressoren vorteilhaft und Stand der Technik ist, Ammoniak als Kältemittel einzusetzen, wurden vor allem Arbeitsstoffgemische mit Ammoniak genauer untersucht. Neben dem, oft in Absorptionswärmepumpen eingesetzten Arbeitsstoffgemisch NH₃/H₂O werden Ergebnisse und Schlussfolgerungen für NH₃/LiNO₃ und NH₃/NaSCN gezeigt. Durch ein paralleles Simulieren mit den Programmen „Aspen Plus[®]“ und „Engineering Equation Solver“, die sich, wie im Rahmen dieser Arbeit gezeigt wird, in ihrem Aufbau und ihrer Funktionsweise grundlegend unterscheiden, wurden die resultierenden Ergebnisse miteinander verglichen.

Nach dem Aufbau der Schaltung für die Simulation konnte durch eine detaillierte Variantenstudie das Verhalten der Wärmepumpe, bei Vorgabe verschiedener Randbedingungen und Verwendung unterschiedlicher Arbeitsstoffgemische gezeigt werden. Wichtige Kenngrößen waren die Leistungszahl („Coefficient of Performance“ – Verhältnis der auf die Wärmesenke übertragenen Heizleistung zur elektrischen Leistungsaufnahme) und die erreichbare Austrittstemperatur für das heiße Medium (Wärmesenke). Vereinzelt wurden

Änderungen im Kreislauf vorgenommen und auf ihren Einfluss auf Effizienz und Prozess hin untersucht.

Um die größten Wärmetauscher im Kreislauf – das sind Absorber und Desorber - auslegen zu können, wurde im Anschluss eine Wärmeübergangsberechnung, sowie eine Berechnung des Druckverlustes durchgeführt.

Aus Ergebnissen der Simulation sowie der Wärmeübergangs- und Druckverlustberechnung konnten nun die Vor- und Nachteile für die Arbeitsstoffgemische formuliert werden. Eine wichtige zu untersuchende Eigenschaft war das Kristallisationsverhalten. Ein erhöhtes Kristallisations-Gefahrenpotential von NH_3/NaSCN führte zu dessen Ausschluss. Die Untersuchung zeigt bei gleichen Randbedingungen im Hinblick auf Effizienz bessere Eigenschaften von $\text{NH}_3/\text{LiNO}_3$ gegenüber $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ (höhere *COP*-Werte und erreichbare Austrittstemperaturen der Wärmesenke). Bei der Wärmeübergangsbetrachtung wurden dagegen geringfügig höhere Wärmedurchgangszahlen von $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ festgestellt. Aufgrund der hohen Viskosität von $\text{NH}_3/\text{LiNO}_3$ kommt es insbesondere im Desorber zu hohen Druckverlusten.

Abstract

Title: Alternative Working Fluids for Compression/Absorption Heat Pumps for High-Temperature Application

Author: BSc. Markus Rabensteiner

Keywords: operating characteristic, property data, data regression, simulation calculation

In the course of this master thesis alternative working fluids for use in compression/absorption-heat pumps were investigated and their operating performances were compared using simulation calculations. With the system configuration temperature levels higher than 100°C should be reached, so that the system can be used for high-temperature application.

A major goal of this work was to find property data of working fluids for the calculation. The data had to be checked for completeness for the given application and their accuracy. In the simulation programs, the databases are implemented in the programs, so that they can be accessed via regression or equations.

Due to the broad application of NH₃-compressors, the use of ammonia as refrigerant is state of the art, mainly working pairs with NH₃ were investigated more closely. Besides the, often in absorption heat pumps used, working pair NH₃/H₂O results and conclusions for NH₃/LiNO₃ and NH₃/NaSCN are shown. By parallel simulation with the programs „Aspen Plus[®]“ and „Engineering Equation Solver“, which are differ fundamentally in their structure and function, the results were compared.

After the circuit was set up in the simulation, through a study of variants the behavior of the heat pump, using various working pairs and different boundary conditions, could be shown. Important parameters were the Coefficient of Performance and the achievable outlet temperature of the hot medium (heat sink). Changes in the circuit have been investigated and evaluated regarding their impact on efficiency and process parameter.

To design the largest heat exchanger in the cycle (absorber and desorber), a heat transfer and pressure drop calculation was conducted.

From the simulation results, as well as the heat transfer and pressure drop calculations the advantages and disadvantages of working mixtures can be formulated. An important property to be investigated was the crystallization behavior, which provides a significant contribution for safe operation conditions. An increased potential hazard of NH_3/NaSCN led to its exclusion. The study shows better performance in terms of efficiency of $\text{NH}_3/\text{LiNO}_3$ compared to $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ (higher *COP*-values and achievable outlet temperatures of the heat sink). In case of the heat transfer analysis marginally higher heat transfer coefficients of $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ are determined. Because of the high viscosity of $\text{NH}_3/\text{LiNO}_3$, a great pressure drop particularly in desorber was detected.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die mir während meines Studiums und vor allem während meiner Masterarbeit unterstützend zur Seite gestanden sind.

Als erstes möchte ich mich bei Herrn Ao. Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. techn. René Rieberer und der „Werner Hochegger Forschungsstiftung“ für das Ermöglichen dieser Arbeit bedanken. Ein großer Dank gilt auch meinen Betreuern Dipl.-Ing. David Hannl und MSc. Oleksandr Kotenko. Vielen Dank für die Betreuung und die vielen fachlichen Ratschläge und Diskussionen.

Im Besonderen möchte ich meiner Familie für ihre Unterstützung danken. Danke!

INHALTSVERZEICHNIS

1	<u>EINLEITUNG</u>	1
2	<u>KOMPRESSIONS/ABSORPTIONS-WÄRMEPUMPEN</u>	4
2.1	Aufbau	4
2.2	Vor- und Nachteile von Kompressions/Absorptions-Wärmepumpen	6
2.2.1	Erhöhung des Temperaturniveaus der Wärmesenke	6
2.2.2	Möglichkeit der Leistungsänderung	7
2.2.3	Annäherung an den Lorenz-Prozess im Absorber und Desorber	8
2.2.4	Nachteile von Kompressions/Absorptions-Wärmepumpen	11
2.3	Erweiterte Kreislaufkonzepte	11
2.3.1	Lösungswärmetauscher	11
2.3.2	Zweistufige Verdichtung mit Zwischenkühlung	12
2.3.3	Heißdampfkühler	13
2.4	Literaturrecherche	14
3	<u>ARBEITSTOFFGEMISCHE</u>	18
3.1	Reale Fluide	19
3.1.1	Van-der-Waals-Gleichung	20
3.1.2	Empirische kubische Zustandsgleichungen	21
3.2	Nichtideale Mischung realer Fluide	22
3.2.1	Mischungsgrößen	22
3.2.2	Fugazität und Aktivität	24
3.2.3	Berechnung von Aktivitätskoeffizienten	25
3.2.4	Elektrolyt-NRTL-Aktivitätskoeffizient-Modell	25
3.3	Ammoniak als Kältemittel	27
3.4	NH₃/H₂O als Arbeitsstoffpaarung	28
3.4.1	Betriebsverhalten	28
3.4.2	Stoffwerte von NH ₃ /H ₂ O	28
3.5	NH₃/LiNO₃ als Arbeitsstoffpaarung	30
3.5.1	LiNO ₃ als Lösungsmittel	30
3.5.2	Stoffwerte von NH ₃ /LiNO ₃	31

3.5.3	Mögliche Kristallisationsprobleme	33
3.6	NH₃/NaSCN als Arbeitsstoffpaarung	34
3.6.1	NaSCN als Lösungsmittel	34
3.6.2	Stoffwerte von NH ₃ /NaSCN	34
3.7	Ölmanagement	36
4	SIMULATION	39
4.1	Simulation in Aspen Plus®	39
4.1.1	NH ₃ /H ₂ O	39
4.1.2	NH ₃ /LiNO ₃	41
4.1.3	NH ₃ /NaSCN	52
4.2	Simulation in EES	53
4.2.1	NH ₃ /H ₂ O	53
4.2.2	NH ₃ /LiNO ₃	55
4.2.3	NH ₃ /NaSCN	59
5	WÄRMEÜBERGANG UND DRUCKVERLUST	60
5.1	Abschnittsweise Berechnung	61
5.2	Geometrie des Wärmetauschers	64
5.3	Strömungskennzahlen	66
5.3.1	Strömungskennzahlen der Lösungsseite	66
5.3.2	Strömungskennzahlen der Wasserseite	67
5.4	Einphasige Wärmeübertragung in Plattenwärmetauschern	67
5.5	Wärmeübertragung in Plattenwärmetauschern mit Strömungssieden	69
5.5.1	Art des Strömungssiedens	69
5.5.2	Ermitteln des Wärmeübergangskoeffizienten	71
5.5.3	Konvektives Strömungssieden von Gemischen	71
5.5.4	Blasensieden von Gemischen	72
5.6	Wärmeübertragung in Plattenwärmetauschern bei Kondensation	74
5.7	Modell von Silver	75
5.8	Druckverlust	77
5.8.1	Druckverlust in durchströmten Verdampferrohren	77
5.8.2	Druckverlust nach Lockhart-Martinelli	78
5.8.3	Druckverläufe	79

6	ERGEBNISSE	81
6.1	Erkenntnisse aus der Kreislaufsimulation	81
6.1.1	Effizienz	82
6.1.2	Konstante Temperaturdifferenz am Absorberaustritt	94
6.1.3	Ausnutzung des Lorenz-Prozesses	98
6.1.4	Verdichtungsendtemperatur	99
6.1.5	Dampfgehalt nach Drossel	100
6.1.6	Schaltungsvarianten	101
6.2	Erkenntnisse aus der Wärmeübergangs- und Druckverlustberechnung	103
6.2.1	Viskosität	103
6.2.2	Betrachtete Wärmetauscher	103
6.2.3	Druckverlust	104
6.2.4	Wärmeübergang	105
7	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	108
8	LITERATURVERZEICHNIS	112
9	ANHANG	117
9.1	Mögliche Arbeitsstoffgemische	117
9.2	Stoffeigenschaften	119
9.2.1	NH ₃ /LiNO ₃	119
9.2.2	NH ₃ /NaSCN	121

NOMENKLATUR

Abkürzungen:

ABS	absorber	Absorber
COP	coefficient of performance	Leistungszahl
DESUPH	desupheater	Heißdampfkühler
el	electrical	elektrisch
EES	Engineering Equation Solver	
ELECNRTL	Elektrolyt-NRTL	
GEN	generator	Generator
HP, HD	high pressure	Hochdruck
HX, WT	heat exchanger	Wärmetauscher
LP, ND	low pressure	Niederdruck
Ma%	percent by weight	Massenanteil in Prozent
max	maximum	maximum
min	minimum	minimum
NRTL	Non-Random-Two-Liquid	
PSO	poor solution	arme Lösung
PUMP	solution pump	Lösungspumpe
REF	refrigerant	Kühlmittel
RL	return flow	Rücklauf
RMSD	root-mean-square-deviation	Standardabweichung
RSO	rich solution	reiche Lösung
SEP	separator	Separator
SHX, WT	solution heat exchanger	Lösungswärmetauscher
SINK	heat sink	Wärmesenke
SOUR	heat source	Wärmequelle
VL	forward flow	Vorlauf
Vol%	volume percent	Volumenprozent

Indizes:

tiefgesetzt

1	Komponente 1
2	Komponente 2
<i>ABS</i>	Absorber
<i>DES</i>	Desorber
<i>G</i>	gasförmig

<i>HD</i>	Hochdruckniveau
<i>i</i>	Komponente (allgemein)
<i>j</i>	Abschnitt des Wärmetauschers
<i>K₁</i>	Komponente 1
<i>K₂</i>	Komponente 2
<i>kr</i>	Kritische Größe
<i>L</i>	flüssig
<i>m</i>	molare Größe
<i>MD</i>	Mitteldruckniveau
<i>ND</i>	Niederdruckniveau
<i>n. V.</i>	nach Verdichtung
<i>PSO</i>	arme Lösung
<i>R</i>	reduzierte Größe
<i>RSO</i>	reiche Lösung
<i>ref</i>	Kühlmittel
<i>sat</i>	gesättigter Zustand
<i>S₁</i>	Seite 1 des Wärmetauschers
<i>S₂</i>	Seite 2 des Wärmetauschers
<i>v. V.</i>	vor Verdichtung

hochgesetzt

0	Reinsubstanz
<i>id</i>	Ideale Mischung
+	Standardzustand

Formelzeichen:

lateinische Buchstaben

<i>a</i>	–	Aktivität
<i>a</i>	$m^6 * Pa/mol^2$	Parameter in kubischen Zustandsgleichungen (Kohäsionsdruck)
<i>A</i>	m^2	Strömungsquerschnitt des Wärmetauschers (A_{S_1}, A_{S_2})
\hat{a}	<i>m</i>	Amplitude der Wellen-Prägung
<i>A_a</i>	–	Ackermann-Faktor (Modell von Silver)
<i>A_{PWT}</i>	m^2	Wärmetauscherfläche (für Wärmeübertragung)
<i>b</i>	m^3/mol	Parameter in kubischen Zustandsgleichungen (Covolumen)
<i>B, C, ...</i>	–	Virialkoeffizienten

B_0	–	Konstante nach Fischer und Martin (1997)
B_0	–	Parameter der Blasenverdampfung
$B_{eff_{PWT}}$	m	effektive Plattenbreite (für Wärmeübertragung)
B_{PWT}	m	Plattenbreite
C	–	Koeffizient für das Elektrolyt-NRTL-Aktivitätskoeffizient-Modell
C_f	–	Korrekturfaktor für die Erweiterung der Dampf-Flüssigkeit-Grenzfläche (Modell von Silver)
C_{f_i}	–	C_f -Faktor der Komponente i (Blasensieden)
c_p	$kJ/(kg * K)$	spezifische Wärmekapazität
COP	–	Coefficient of Performance
D	m^2/s	Diffusionskoeffizient
D	–	Koeffizient für das Elektrolyt-NRTL-Aktivitätskoeffizient-Modell
d_0	m	normierter Rohrdurchmesser ($=10^{-2} m$)
d_h	m	hydraulischer Durchmesser
$(dP/dL)_f$	Pa/m	Gradient des Druckabfalls
$(dP/dL)_{f,G}$	Pa/m	Gradient des Druckabfalls (gasförmig)
dT/dh	$K/(J/kg)$	Gradient der Kondensationskurve
E	–	Koeffizient für das Elektrolyt-NRTL-Aktivitätskoeffizient-Modell
f	Pa	Fugazität
G	J	freie Enthalpie
h	kJ/kg	spezifische Enthalpie
H	kJ	Enthalpie
$\Delta\tilde{h}_v$	J/mol	molare Verdampfungsenthalpie
i	–	Faktor (Lockhart-Martinelli-Modell)
j	–	Faktor (Lockhart-Martinelli-Modell)
L	m	Abstand zweier Kreuzungspunkte
$L_{eff_{PWT}}$	m	effektive Plattenlänge (für Wärmeübertragung)
L_{PWT}	m	Länge zwischen Anschlüsse
M	kg/mol	Molmasse
\dot{m}	kg/s	Massenstrom
\dot{m}_{DESUP}	kg/s	Wasser-Massenstrom im Heißdampfkühler
\dot{m}_{Kond}^d	$kg/(s * m^2)$	Kondensatmassenstromdichte
\dot{m}_{PWT}	kg/s	Massestrom durch Plattenwärmetauscher

\dot{m}_{PWT}^d	$kg/(s * m^2)$	Massenstromdichte im Plattenwärmetauscher
\dot{m}_{Senke}	kg/s	Massenstrom der Wärmesenke
n	mol	Stoffmenge
n	–	Polytropenexponent
N	–	Anzahl an Abschnitte im Wärmetauscher
n_i	–	Exponent der Wärmestromdichte der Komponente i
Nu	–	Nusselt-Zahl
p	bar oder kPa	Druck
P	W	Leistung
Δp	Pa	Druckverlust
$\Delta p_{Beschleunigung}$	Pa	Druckänderung aufgrund von Beschleunigung
Δp_G	Pa	Druckverlust der gasförmigen Phase
Δp_L	Pa	Druckverlust der flüssigen Phase
$\Delta p_{Reibung}$	Pa	Reibungsanteil des Druckverlustes
$\Delta p_{statisch}$	Pa	statischer Anteil des Druckverlustes
$Platten$	–	Anzahl der Wärmetauscherplatten
Pr	–	Prandtl-Zahl
q	–	Dampfzahl (m_{Dampf}/m_{gesamt}) (Dampfgehalt)
\dot{Q}	W	Wärmeleistung
\dot{q}_{0_i}	W/m^2	normierte Wärmestromdichte für die Komponente i
\dot{q}_{onb}	W/m^2	Wärmestromdichte bei beginnendem Blasensieden
\dot{q}_{PWT}	W/m^2	vorhandene Wärmestromdichte im Plattenwärmetauscher
\dot{Q}_{PWT}	W	Wärmeübertragungsleistung des Plattenwärmetauschers
$\dot{Q}_{PWT_{eff}}$	kW	Wärmetauscherleistung
$\dot{Q}_{PWT_{max}}$	kW	maximale Wärmetauscherleistung
q_v	$kJ/(m^3 * K)$	volumetrische Kälteleistung
\tilde{p}	mol/m^3	molare Dichte
R	$J/(mol * K)$	universelle Gaskonstante
R_a	m	arithmetischer Mittenrauhwert nach DIN 4762
R_{a_0}	m	Normierungswert für den arithmetischen Mittenrauhwert (= $10^{-6} m$)
Re	–	Reynolds-Zahl
r_{kr}	m	kritischer Blasenradius ($=0,3 * 10^{-6} m$ (bei Gemischen))
s	$J/(kg * K)$	spezifische Entropie
S	J/K	Entropie
s_{PWT}	m	Dicke der Wärmetauscherplatten

t	$^{\circ}\text{C}$	Temperatur
T	K	Temperatur
$\Delta T_{\text{Absorber}_{\text{aus}}}$	K	Temperaturdifferenz am Absorberaustritt
ΔT_{bp}	K	maximaler Temperaturgleit
T_{ref}	K	Referenztemperatur
t_{Rest}	$^{\circ}\text{C}$	Temperatur des Restmassenstromes bei Abspaltung eines Teilstromes der Wärmesenke vor dem Heißdampfkühler (Absorberaustrittstemperatur)
T_{S}	K	Temperatur der Lösung bei Siedebeginn
$t_{\text{Senke}_{\text{aus}}}$	$^{\circ}\text{C}$	Wärmesenken-Austrittstemperatur
$t_{\text{Senke}_{\text{ausmax}}}$	$^{\circ}\text{C}$	maximale Wärmesenken-Austrittstemperatur
T_{T}	K	Tripelpunkttemperatur
t_{VL}	$^{\circ}\text{C}$	Vorlauftemperatur der Wärmequelle /-senke
t_{VA}	$^{\circ}\text{C}$	Temperatur vor der Verdichtung
t_{VE}	$^{\circ}\text{C}$	Verdichtungsendtemperatur
u	kJ/kg	spezifische innere Energie
U	$\text{W}/(\text{m}^2 * \text{K})$	Wärmedurchgangskoeffizient
v	m^3/kg	spezifisches Volumen
V	m^3	Volumen
\dot{v}	m/s	Strömungsgeschwindigkeit
\tilde{v}_i	m^3/mol	Molvolumen der Komponente i
x	–	Massenbruch (in dieser Arbeit NH_3 -Massenanteil)
X	–	Wellenzahl
\tilde{x}	–	Molenbruch
x_{KRIS}	–	Massenbruch bei beginnender Kristallisation
X_{LM}	–	Lockhart-Martinelli-Parameter
Z		Zustandsgröße (allgemein)
ΔZ		Mischungsgröße (allgemein)
Z_{S}	–	Faktor zur Berücksichtigung der fühlbaren Wärme des kondensierenden Dampfes (Modell von Silver)

griechische Buchstaben

α	$\text{W}/(\text{m}^2 * \text{K})$	Wärmeübergangskoeffizient
α	–	Parameter in der NRTL-Gleichung
$\alpha(T)$	–	Temperaturfunktion (Peng-Robinson-Gleichung)
α'	$\text{W}/(\text{m}^2 * \text{K})$	nach Táboas et al. (2011) korrigierter Wärmeübergangskoeffizient

		beim Strömungssieden (gesamt)
α_{0_i}	$W/(m^2 * K)$	normierter Wärmeübergangskoeffizient bei $p_R = 0,1$ und $R_a = 10^{-6} m$ für Komponente i
α_B	$W/(m^2 * K)$	Wärmeübergangskoeffizient beim Blasensieden
$\alpha_{effKond}$	$W/(m^2 * K)$	Wärmeübergangskoeffizient bei der Kondensation (erweitert)
$\alpha_{effSieden}$	$W/(m^2 * K)$	Wärmeübergangskoeffizient beim Sieden (erweitert)
$\alpha_{FilmKond}$	$W/(m^2 * K)$	Wärmeübergangskoeffizient bei der Kondensation (für Gl. 5-47)
$\alpha_{FilmSieden}$	$W/(m^2 * K)$	Wärmeübergangskoeffizient beim Sieden (für Gl. 5-48)
α_{id_B}	$W/(m^2 * K)$	Wärmeübergangskoeffizient des Zweistoffgemisches beim Blasensieden in einem senkrecht aufwärtsdurchströmten Rohr
α_k	$W/(m^2 * K)$	Wärmeübergangskoeffizient beim konvektiven Sieden
β_L	m/s	flüssigseitiger Stoffübergangskoeffizient
γ	–	Aktivitätskoeffizient
δ	–	Parameter in kubischen Zustandsgleichungen
ε	–	Parameter in kubischen Zustandsgleichungen
ε_0	–	Schadraumverhältnis des Verdichters
η	$Pa * s$	dynamische Viskosität
η_{is}	–	isentropen Wirkungsgrad
η_m	–	mechanischer Wirkungsgrad
η_P	–	Pumpenwirkungsgrad
η_{PWT}	–	Wärmetauscherwirkungsgrad
θ	–	Parameter in kubischen Zustandsgleichungen
θ	–	Korrekturfaktor, der den Einfluss des Kondensatmassenflusses berücksichtigt (Modell von Silver)
κ	–	Isentropenexponent
λ	$W/(m * K)$	Wärmeleitfähigkeit
λ_{PWT}	$W/(m * K)$	Wärmeleitfähigkeit der Wärmetauscherplatten
λ_V	–	Verdichter-Liefergrad
Λ	m	Wellenlänge der Prägung
ν	m^2/s	kinematische Viskosität
ξ	–	Druckverlustbeiwert
ξ_{0°	–	Druckverlustbeiwert bei $\varphi = 0^\circ$ im WT
$\xi_{1,0}$	–	vorläufiger Druckverlustbeiwert bei $\varphi = 90^\circ$ im WT
ξ_{90°	–	Druckverlustbeiwert bei $\varphi = 90^\circ$ im WT
ρ	kg/m^3	Dichte
$\tilde{\rho}$	mol/m^3	molare Dichte

ρ_{aus}	kg/m^3	Dichte am Austritt des Wärmetauschers
ρ_{ein}	kg/m^3	Dichte am Eintritt des Wärmetauschers
σ	N/m	Oberflächenspannung des Fluides
τ	–	Wechselwirkungsparameter
ϕ	–	Flächenvergrößerungsfaktor
φ	°	Prägungswinkel
φ	–	Fugazitätskoeffizient
ϕ_L	–	Korrekturfaktor (mit Bezug auf die flüssige Phase) (Lockhart-Martinelli-Modell)
ω	–	azentrischer Faktor

1 EINLEITUNG

Präambel

Die Industrie ist in Österreich der drittgrößte Energieverbraucher und ist somit einer der Hauptemittenten anthropogener Treibhausgase. Energetisch werden industrielle und gewerbliche Betriebe dadurch charakterisiert, dass neben elektrischer Energie auch Wärme auf unterschiedlichen Temperaturniveaus benötigt wird. Zusätzlich fallen gewöhnlich auch große Abwärmemengen aus unterschiedlichen Prozessen an, welche meist mit zusätzlichem Aufwand „entsorgt“ werden müssen. Der Einsatz von Hochtemperatur-Wärmepumpen zur industriellen Wärmerückgewinnung weist ein enormes Einsparungspotential hinsichtlich fossiler Brennstoffe und CO₂-Emissionen auf. Die Substitution von nur 1% des benötigten Gesamtwärmebedarfs der österreichischen Industrie mittels Wärmepumpen könnte pro Jahr über 96.000 Tonnen an CO₂-Emissionen einsparen.

Üblicherweise werden heute für bestimmte Industrieprozesse maßgeschneiderte Großwärmepumpen in geringen Stückzahlen realisiert, wobei das Temperaturniveau der Nutzwärme mit den zurzeit marktüblichen Kältemitteln in der Regel auf unter 80°C beschränkt ist. Demgegenüber stehen viele Industrieprozesse, die Wärme im Temperaturbereich zwischen 80 und 110°C benötigen.

Die folgende Arbeit ist Teil eines Projektes zur Entwicklung einer Kompressions/Absorptions-Wärmepumpen-Technologie kleiner bis mittlerer Leistung (bis ca. 50 kW) für den dezentralen, industriellen Einsatz mit Wärmesenken-Austrittstemperaturen, d.h. Nutzwassertemperaturen, über 100°C. Diese Technologie verspricht folgende Vorteile:

- Hohe Effizienz auch im hohen Temperaturbereich und damit ein signifikantes CO₂-Einsparungspotential (ca. 70% verglichen mit Wärme aus Erdgas)
- Großer Einsatzbereich aufgrund des anpassbaren Prozesses an die gewünschte Wärmesenkentemperatur
- Dezentrale Einsatzmöglichkeit durch die kleine Leistungsklasse
- Wirtschaftlichkeit auch im kleinen Leistungsbereich durch den möglichen Einsatz von Standardkomponenten aufgrund des vergleichsweise moderaten Druckniveaus
- Verwendung eines umweltfreundlichen Kältemittels bzw. Stoffgemisches

Ziel dieses Projekts ist es, aufbauend auf dem Stand der Technik und dem derzeitigen internationalen Stand der Forschung und Entwicklung, ein innovatives Konzept für eine Kompressions/Absorptions-Wärmepumpe mit einem möglichst breiten Anwendungsgebiet zu erarbeiten.

Ziel dieser Masterarbeit

Das Ziel dieser Arbeit ist es, verschiedene Arbeitsstoffgemische (Arbeitsstoffpaarungen) mittels Simulationsrechnungen auf ihre Eigenschaften bei der Verwendung in Kompressions/Absorptions-Wärmepumpen (auch als Hybrid-Wärmepumpen bekannt) zu prüfen. Der Einsatz eines, nach dem derzeitigen Stand der Forschung bekannten und unbedenklichen Kälte- und Lösungsmittels, welche bei den geforderten Nutzttemperaturen von über 100°C einen sicheren Betrieb gewährleisten, war Voraussetzung. Die Kompressions/Absorptions-Wärmepumpe sollte bei unterschiedlichen Betriebsbedingungen hinsichtlich Leistung, Effizienz und bestehender Grenzen für den Betrieb analysiert und so weit wie möglich optimiert werden.

Durchführung

Zuerst musste eine Literaturrecherche über verwendbare Arbeitsstoffgemische durchgeführt werden. Dabei wurde der Fokus auf die Umweltverträglichkeit und Sicherheit, aber vor allem auf vorhandene Stoffdatenbanken gelegt. Parallel wurden verschiedene Schaltungsvarianten von Kompressions/Absorptions-Wärmepumpen aus der Literatur entnommen und auf ihre Anwendbarkeit überprüft.

Die vorhandenen Stoffdaten der Arbeitsstoffgemische mussten in den verwendeten Simulationsprogrammen hinterlegt werden. Teils waren dafür aufwendige Regressionen von aus der verwendeten Literatur stammenden Messwerten notwendig. Durch die parallele Simulation in zwei verschiedenen Programmen sollten die Ergebnisse auf ihre Übereinstimmung überprüft werden. Die Schaltungen wurden anschließend hinsichtlich Leistung und Effizienz optimiert. Betriebsgrenzen wurden ermittelt und durch Variantenvergleiche konnten Auswirkungen von Änderungen von Randbedingungen berechnet werden.

Danach wurden Wärmeübergangs- und Druckverlustberechnungen (dabei wurde der Fokus auf Absorber und Desorber gelegt) durchgeführt, um die Größen der Wärmetauscherflächen abschätzen zu können. Ein ebenso zu berücksichtigender Punkt war das Verhalten bei Vermischung mit Kältemaschinenöl, und das Ölmanagement.

Aus all den gewonnen Daten kann nun eine Empfehlung für ein Arbeitsstoffgemisch gegeben sowie eine Festlegung einer Schaltungsvariante gemacht werden.

Aufbau dieser Arbeit

Zuerst wird in **Kapitel 2**: „Kompressions/Absorptions-Wärmepumpen“ der Aufbau dieses Wärmepumpentyps erklärt. Dabei wird auch auf die Vor- und Nachteile des Konzepts eingegangen. Danach werden unterschiedliche Optimierungsvarianten vorgestellt, welche unabhängig von dem verwendeten Arbeitsstoffgemisch die Effizienz und Leistung steigern. Im Übrigen wird eine Zusammenfassung bisheriger Arbeiten gezeigt, die sich ebenfalls mit dem Thema beschäftigen.

In **Kapitel 3** „Arbeitsstoffgemische“ sollen zunächst die Grundlagen realer Fluide und nichtidealer Mischungen realer Fluide näher erklärt werden, da die verwendeten mathematischen Modelle der Simulationsprogramme teilweise darauf aufbauen. Darauf folgend werden verwendbare Kälte- und Lösungsmittel vorgestellt, deren Umweltverträglichkeit und Sicherheitsaspekte überprüft und vorhandene Forschungsergebnisse präsentiert.

Kapitel 4 „Simulation“ beschäftigt sich mit dem Aufbau der Kreisläufe und der Implementierung der Stoffdatenbanken in die Simulationsprogramme. Darüber hinaus werden durch Kreislaufvariationen mögliche Optimierungspotentiale untersucht.

Danach wird im **Kapitel 5** „Wärmeübergang und Druckverlust“ zunächst die Geometrie des Wärmetauschers festgelegt um danach mit einer Wärmeübergangs- und Druckverlustberechnung auf die Vorgänge im Wärmetauscher schließen zu können. Dabei wird sowohl der ein- als auch der zweiphasige Strömungszustand untersucht.

In **Kapitel 6** „Ergebnisse“ wird ein Überblick der Simulationsergebnisse und der Ergebnisse der Wärmeübergangs- und Druckverlustberechnung gegeben. Durch eine Variation der Parameter kann das Verhalten bei unterschiedlichen Betriebsbedingungen untersucht werden. Auf Grundlage all dieser Ergebnisse konnte nun eine Empfehlung eines Arbeitsstoffgemisches sowie einer Schaltungsvariante gegeben werden.

Eine Zusammenfassung und einige Worte zum Resultat der Arbeit sowie der weiteren Vorgehensweise schließen in **Kapitel 7** die Arbeit ab.

2 KOMPRESSIONS/ABSORPTIONS-WÄRMEPUMPEN

In diesem Kapitel soll zunächst auf den Aufbau dieser Wärmepumpe eingegangen werden. Danach erfolgt eine Auflistung der Vor- und Nachteile gegenüber Kompressions- bzw. Absorptionswärmepumpen. Folgend werden Schaltungsvarianten vorgestellt, die unabhängig von dem verwendeten Arbeitsstoffgemisch die Effizienz und Leistung steigern und Stand der Forschung sind. Die daraus resultierende Schaltung wird in den folgenden Kapiteln als Grundschaltung einer Kompressions/Absorptions-Wärmepumpe verwendet. Anschließend wird der Stand der Forschung vorgestellt bzw. wird auf die entsprechende Literatur verwiesen.

2.1 Aufbau

Prozesse, die sowohl das Prinzip einer Kompressions- als auch das einer Absorptionswärmepumpe verwenden, sind seit dem Ende des 19. Jahrhundert bekannt, wurden aber in der Praxis nur selten eingesetzt. Dabei kann eine Kombination dieser Wärmepumpen dabei helfen, die thermodynamischen und technischen Beschränkungen, die beide Arten von Wärmepumpen heute haben, zu überwinden (vgl. Ziegler, 1998, S. 9).

In Abbildung 2-1 sieht man, das Grundschema einer Kompressions/Absorptions-Wärmepumpe. Der zugrunde liegende Kreislauf arbeitet anstelle eines reinen Kältemittels, mit einem Arbeitsstoffgemisch, zusammengesetzt aus einem Kälte- und Lösungsmittel. Im Desorber (8) verdampft auf ND-Niveau (ND...Niederdruck) unter Wärmezufuhr die flüchtigere Komponente des Arbeitsstoffgemisches (wie bei einem zeotropen Kältemittelgemisch). Am Austritt des Desorbers werden Dampf und Flüssigkeit getrennt. Während der Dampf zum Verdichter (1) strömt, wird die flüssige Lösung - man spricht hier aufgrund der nun geringeren Kältemittelkonzentration von der armen Lösung - durch eine Lösungspumpe (5) auf Hochdruckniveau gebracht. Im Absorber (7) kommt es wieder zur Zusammenführung auf HD-Niveau (HD...Hochdruck), wobei Kältemittel unter Wärmeabgabe in der Lösung absorbiert wird und eine, an Kältemittel angereicherte Lösung – die sogenannte reiche Lösung – entsteht. Durch Expansion der Lösung in einem Drosselventil (6) und anschließender Rückführung zum Desorber schließt sich der Kreislauf (vgl. Nordtvedt, 2005, S. 19).

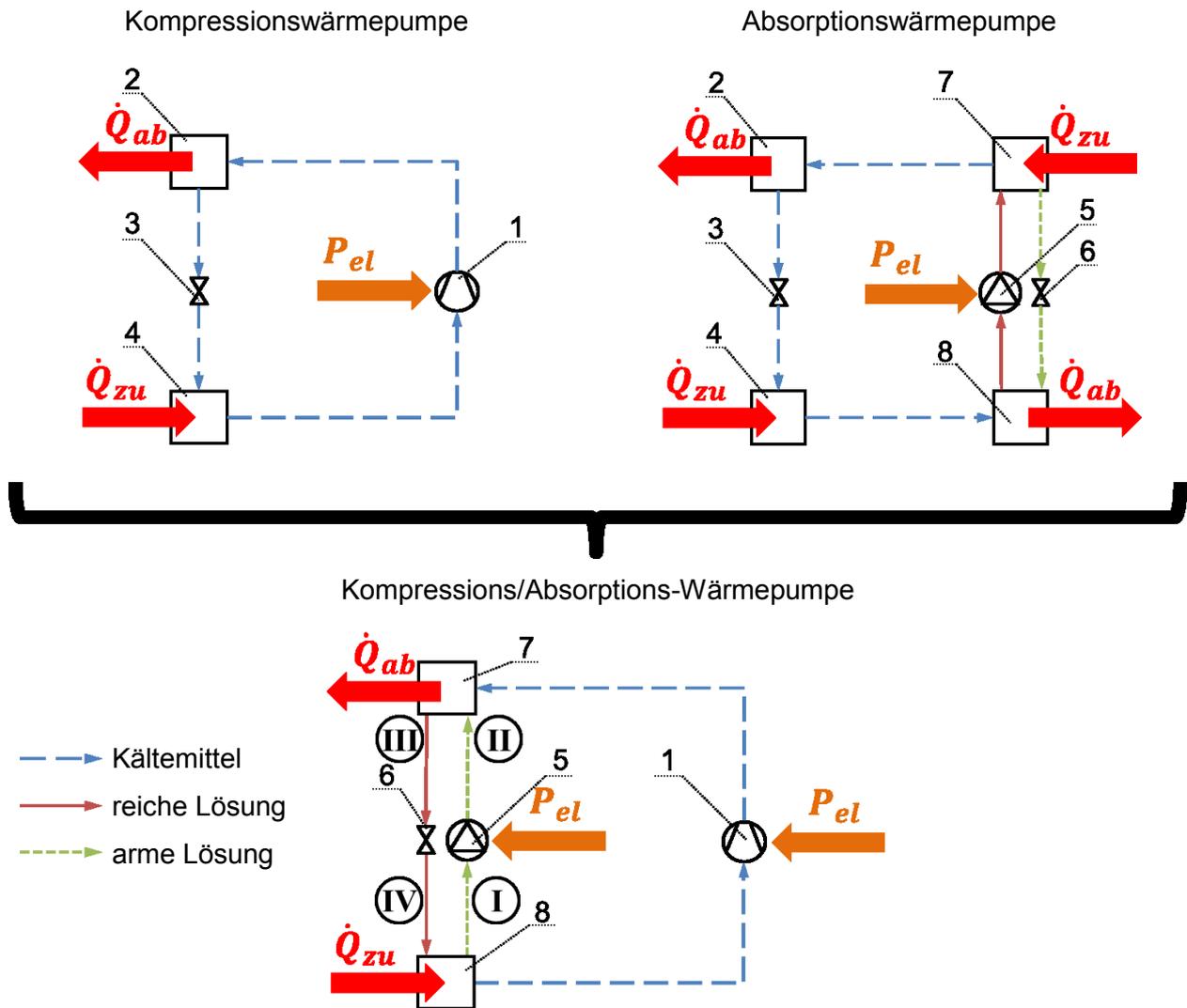


Abbildung 2-1: Schema einer Kompressions/Absorptions-Wärmepumpe

Erläuterungen zu Abbildung 2-1 (in Klammer, weitere geläufige Bezeichnungen):

1. Verdichter (Kompressor)
2. Verflüssiger (Kondensator)
3. Drosselventil für Kältemittel
4. Verdampfer
5. Lösungspumpe
6. Drosselventil für Lösung
7. Absorber
8. Desorber (Austreiber, Generator)

Eine wichtige Kennzahl für den späteren Vergleich von verschiedenen Schaltungsvarianten und Arbeitsstoffgemischen ist der COP -Wert (Coefficient of Performance), der das Verhältnis von erzeugter Wärmeleistung im Absorber zur eingesetzten Leistung berücksichtigt. Für eine Kompressions/Absorptions-Wärmepumpe (im Heizbetrieb) berechnet sich dieser Wert nach Gl. 2-1.

$$COP_{Heizen} = \frac{\dot{Q}_{ab}}{P_{el\text{verdichter}} + P_{el\text{pumpe}}} \quad \text{Gl. 2-1}$$

2.2 Vor- und Nachteile von Kompressions/Absorptions-Wärmepumpen

Die Kompressions/Absorptions-Wärmepumpe bietet einige Vorteile im Vergleich zur konventionellen Kompressionswärmepumpe. Innerhalb der gewünschten Temperaturniveaus der Wärmequelle und –senke gibt es Freiraum für das Festlegen der Lösungskonzentrationen und der entsprechenden Sättigungsdrücke der armen und reichen Lösung. Diese Eigenschaft ermöglicht eine größere Gestaltungsfreiheit als bei Wärmepumpen mit Reinstoffen. (vgl. Nordtvedt, 2005, S. 19)

Folgende Vorteile von Kompressions/Absorptions-Wärmepumpen gegenüber einer Kompressionswärmepumpe können aufgelistet werden (vgl. dazu Alefeld & Radermacher, 1993):

- Erhöhung des Temperaturniveaus der Wärmesenke (Kapitel 2.2.1)
- Möglichkeit der Leistungsänderung (Kapitel 2.2.2)
- Annäherung an den Lorenz-Prozess im Absorber und Desorber (Kapitel 2.2.3)

2.2.1 Erhöhung des Temperaturniveaus der Wärmesenke

Höhere Temperaturen der Wärmesenke können realisiert werden. In gewöhnlichen Kompressionswärmepumpen ist der Kondensationsdruck vor allem bei Wärmesenken-Austrittstemperaturen über 100°C durch den Auslegungsdruck der Systemkomponenten beschränkt. Als Beispiel dient hier reines Ammoniak, das bei einem Druck von 41 bar bei 79,6°C kondensiert. Wenn Ammoniakdampf in einer Ammoniak/Wasser-Lösung mit 58% NH₃-Massenanteil absorbiert, dann sinkt aufgrund der Reduktion des Dampfdruckes dieser Sättigungsdruck auf 20 bar bei gleichbelibender Kondensationstemperatur (vgl. Nordtvedt, 2005, S. 20).

Abbildung 2-2 zeigt das Lösungsfeld für ein Ammoniak/Wasser-Gemisch in einem $\log(p)$ - $(-1/T)$ -Diagramm (Raoult'sche Darstellung). Die Lösungskreisläufe, welche im Diagramm eingezeichnet sind, zeigen, wie man bei konstantem Absorber- und Desorberdruck durch Ändern der Konzentration die Temperaturniveaus im Kreislauf verändert und damit hohe Temperaturen der Wärmesenke (II) erreichen kann. Die Nummerierung des Kreislaufes bezieht sich auf Abbildung 2-1.

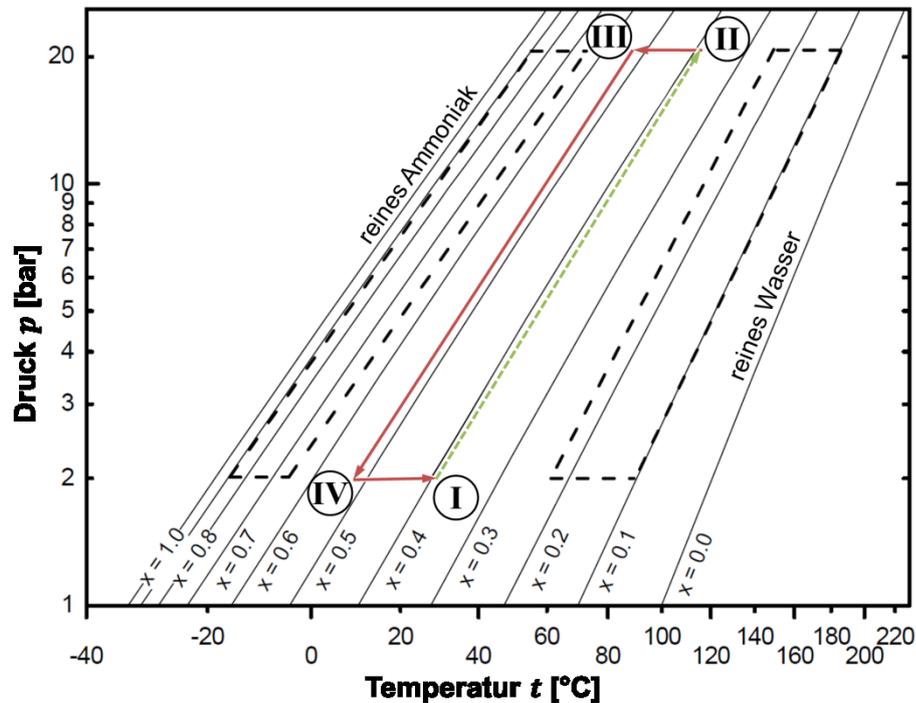


Abbildung 2-2: Veränderung der Prozesstemperatur durch Einstellen der Konzentration innerhalb vorgegebener Druckniveaus (2 und 20 bar) für $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ dargestellt im Lösungsfeld (Raoult'sche Darstellung) (vgl. Nordtvedt, 2005, S. 20)

2.2.2 Möglichkeit der Leistungsänderung

Durch das Ändern der Zusammensetzung der zirkulierenden armen und reichen Lösung zwischen Absorber und Desorber bei gleichzeitig konstanter Temperatur der Wärmequelle und -senke, stellt sich ein neuer Sättigungsdruck ein. Somit gelangt Dampf geringerer oder höherer Dichte zum Verdichter, was zu einer Kapazitätssenkung oder -steigerung des Verdichters bei konstanter Drehzahl führt (vgl. Nordtvedt, 2005, S. 21).

Abbildung 2-3 zeigt in einem $\log(p)$ - $(-1/T)$ -Diagramm für ein Ammoniak/Wasser-Gemisch, wie sich die Druckniveaus mit der Lösungskonzentration bei gegebener Temperatur der Wärmequelle und -senke ändern. Die Nummerierung des Kreislaufes bezieht sich auf Abbildung 2-1.

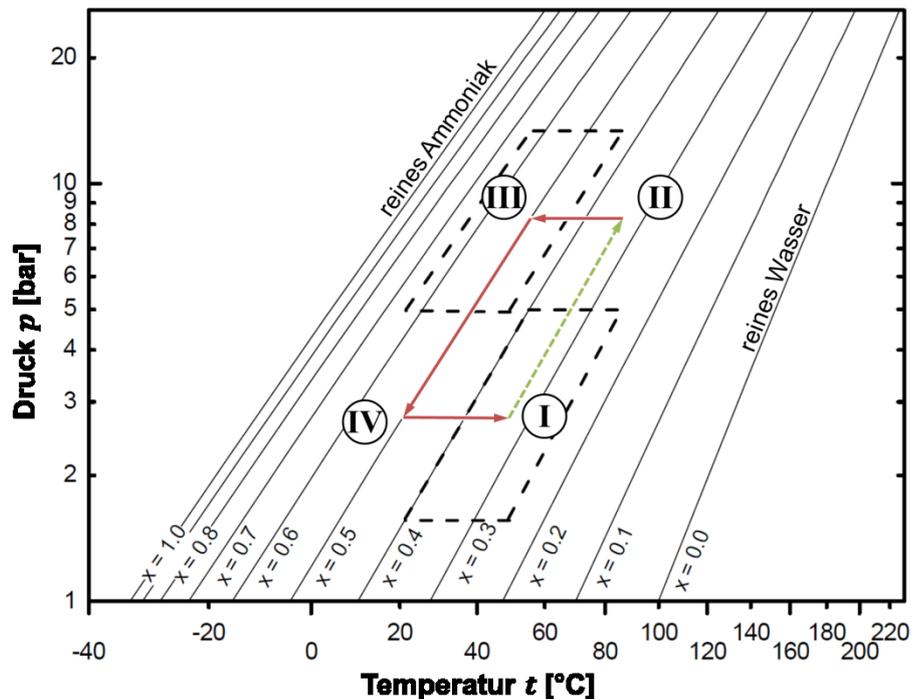


Abbildung 2-3: Kapazitätsänderung durch Einstellen der Konzentration innerhalb vorgegebener Temperaturlimits (20 und 85°C) für $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ dargestellt im Lösungsfeld (Raoult'sche Darstellung) (vgl. Nordtvedt, 2005, S. 21)

2.2.3 Annäherung an den Lorenz-Prozess im Absorber und Desorber

Da die Desorption und Absorption bei gleitender Temperatur (zeotropes Gemisch) stattfinden, kann der Kreislauf an ebenfalls gleitende Temperaturen von Wärmequelle und –senke besser angepasst werden (vgl. zu diesem Kapitel Cube et al., 1997, S. 125 ff.).

In Abbildung 2-4 ist eine Prinzipschaltung einer konventionellen Kompressionswärmepumpe mit dem Wärmeübergang zwischen „externen“ und „internen“ Medien zu sehen. Im rechten Bild sind die Temperaturverläufe der Verdampfung und Verflüssigung und der externen Wärmequelle/-senke ersichtlich. Der Verlauf der beiden Isothermen bei Verdampfung und Kondensation (Carnot-Prozess) entspricht nicht dem Temperaturverlauf der externen Seite. Im T,s -Diagramm charakterisiert die Fläche dazwischen die Exergieverluste durch Irreversibilitäten. Mit größer werdender Fläche steigt der Exergieverlust.

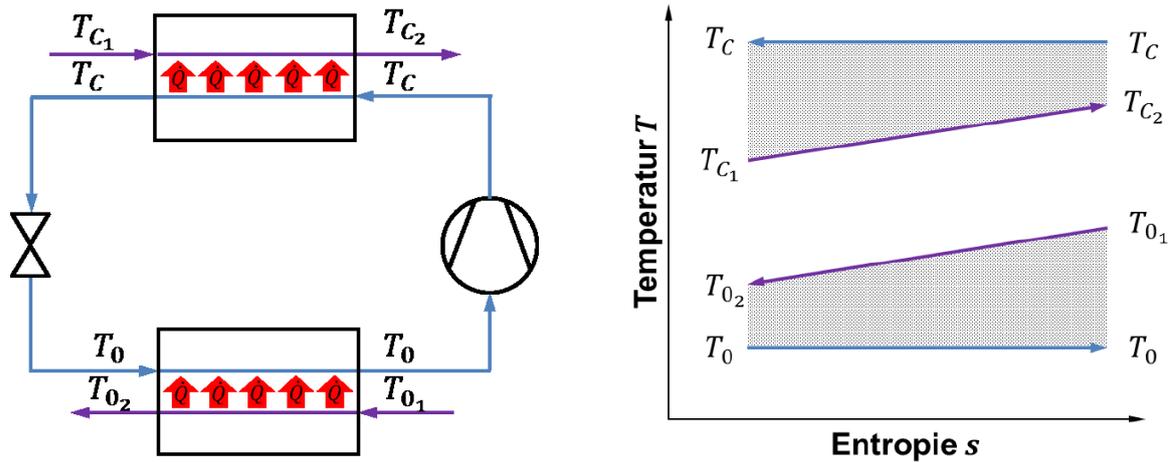


Abbildung 2-4: Annäherung an den Carnot-Prozess (vgl. Cube et al., 1997, S. 122 u. 126)

Der Lorenz-Prozess mit gleitender Temperatur, wie er bei der Absorption und Desorption vorkommt, passt sich besser dem externen Temperaturverlauf an (siehe Abbildung 2-5). Dabei werden die beiden Isothermen des Carnot-Prozesses durch Polytropen ersetzt. Dem entsprechend kommt es zu einer besseren Annäherung des Temperaturverlaufs des Kreisprozesses an die äußeren Bedingungen beim Wärmeübergang. Die Wärmeübertragung erfolgt über die gesamte Wärmetauscherfläche bei geringen Temperaturdifferenzen, weshalb die Fläche im T,s-Diagramm auch kleiner ist. Zu beachten ist, dass durch die Verkleinerung der treibenden Temperaturdifferenz sich die benötigte Wärmetauscherfläche vergrößert.

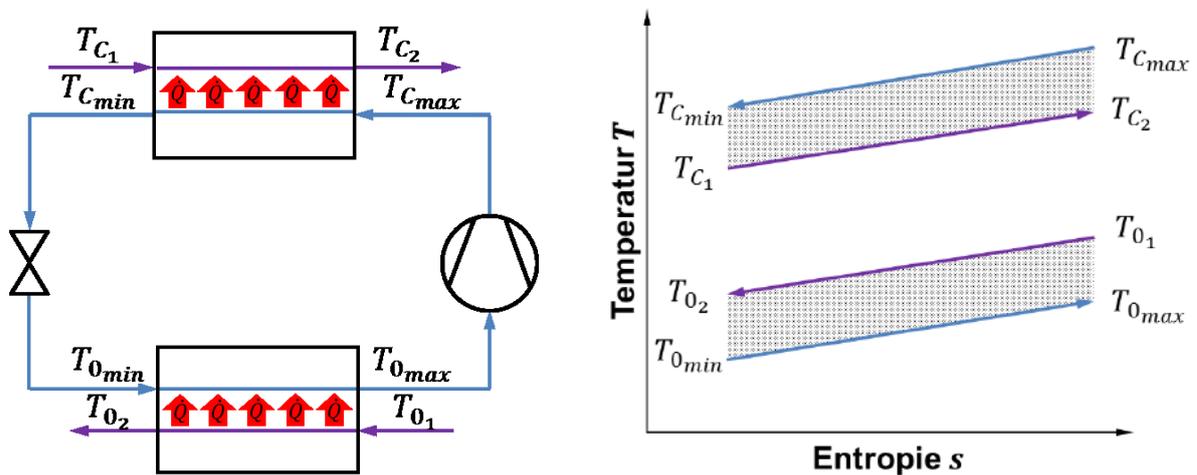


Abbildung 2-5: Annäherung an den Lorenz-Prozess (vgl. Cube et al., 1997, S. 122 u. 126)

Der Lorenz-Prozess wird durch das Verdampfen bzw. Kondensieren von Mehrstoffgemischen mit zeotropen Verhalten realisiert. Die Verdampfung beginnt bei der tiefersiedenden Komponente, d.h. bei tieferen Verdampfungstemperaturen, fortschreitend zu der höhersiedenden Komponente. Da die tiefersiedende Komponente, das ist das Kältemittel, zuerst in stärkerem Maße in die Dampfphase übergeht und sich dadurch deren Anteil in der

siedenden Flüssigkeit verringert, steigt die Verdampfungstemperatur der Flüssigkeit. Während des Verdampfungsvorganges bildet sich durch die stetige Veränderung der Gemischzusammensetzung in der Flüssigkeit ein Temperaturband aus (man spricht von Desorption). Bei der Kondensation kommt es, anders als bei der Verdampfung, zu einer Anreicherung der Lösung mit Kältemittel und zum Abfall der Kondensationstemperatur der Lösung (man spricht von Absorption). Es besteht demnach eine Analogie zwischen Kondensation und Absorption bzw. Verdampfung und Desorption.

Ein anderes Verhalten zeigen Gemische mit salzartigen Lösungsmitteln wie z.B. Lithiumnitrat. Aufgrund der Tatsache, dass Salze thermisch zersetzt werden, bevor sie in die Gasphase übergehen würden und dies erst bei sehr hohen Temperaturen stattfindet, ist bei solchen Gemischen das Kältemittel immer als Reinstoff in der Gasphase vorhanden. Die Erhöhung der Verdampfungstemperatur, aufgrund der an Kältemittel ärmer werdenden Lösung bleibt bestehen.

Abbildung 2-6 zeigt an Hand eines $\log(p)$ - $(-1/T)$ -Diagramms für ein Ammoniak/Wasser-Gemisch wie durch die Konzentration am Ein- und Austritt der Temperaturgleit im Absorber und Desorber eingestellt werden kann. Die Nummerierung des Kreislaufes bezieht sich auf Abbildung 2-1.

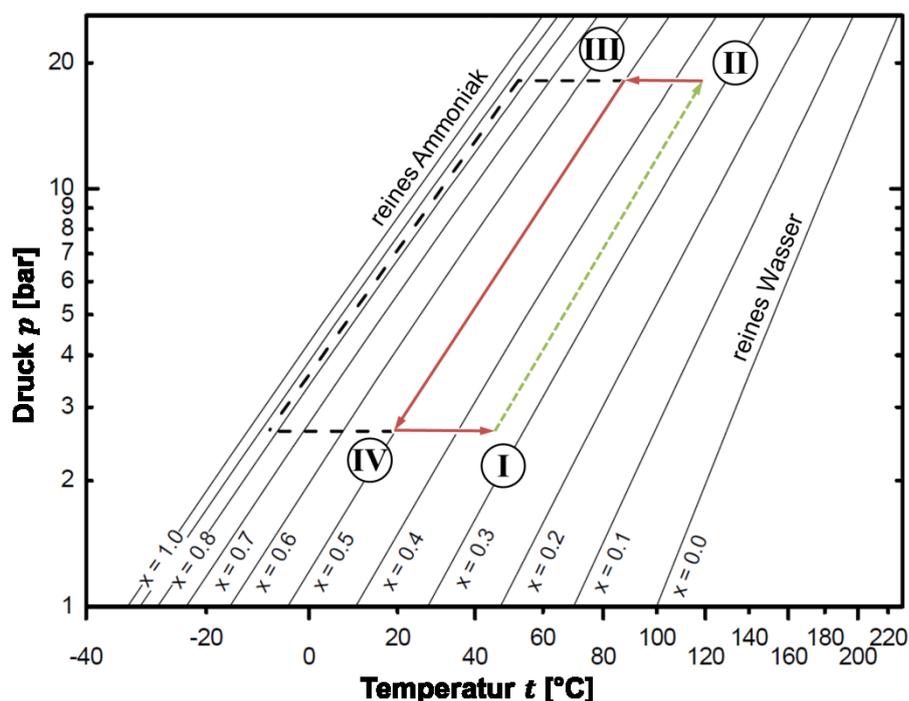


Abbildung 2-6: Änderung des Temperaturgleits im Absorber und Desorber durch Konzentrationsänderung für $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ dargestellt im Lösungsfeld (Raoult'sche Darstellung) (vgl. Nordtvedt, 2005, S. 22)

Dieser Vorteil der Kompressions/Absorptions-Wärmepumpe ist nicht nur gegenüber der Kompressions- sondern auch der Absorptionswärmepumpe (Wärmeübertragung über Kondensator und Verdampfer) gegeben.

2.2.4 Nachteile von Kompressions/Absorptions-Wärmepumpen

Der Vorteil einer Absorptionswärmepumpe, einer Prozessführung durch größtenteils thermische Energie für die Austreibung, wird durch den hohen elektrischen Energiebedarf des Verdichters bei der Kompressions/Absorptions-Wärmepumpe beseitigt. Dadurch ist diese Wärmepumpe in hohem Maße von der elektrischen Versorgung abhängig. Ein weiterer Nachteil ist die limitierte Kompressoraustrittstemperatur. Auf eine weitere Gegenüberstellung mit der Absorptionswärmepumpe wird im Rahmen dieser Arbeit, wegen der unterschiedlichen technischen Konzepte, Anwendungen und der damit verbundenen Betriebsbedingungen verzichtet.

Die Kompressions/Absorptions-Wärmepumpe stellt gegenüber der Kompressionswärmepumpe aufgrund des Einbaus von Pumpe und Verdichter eine erhöhte Anforderung an die Regelung. Durch das Verwenden von Mehrstoffgemischen müssen die physikalischen Eigenschaften der Mischung beschrieben und ihr Verhalten bei eintretendem Maschinenöl untersucht werden.

Besonders in Bezug auf Kompressionswärmepumpen muss erwähnt werden, dass diese technisch ausgereift und in vielen Größen und Leistungsklassen verfügbar sind. Dagegen ist man bei dieser Technologie auf wenige Hersteller von Komponenten bei der Auslegung beschränkt.

2.3 Erweiterte Kreislaufkonzepte

Das Betriebsverhalten und der Wirkungsgrad der in Abbildung 2-1 gezeigten Kompressions/Absorptions-Wärmepumpe lässt sich durch diverse Ergänzungen verbessern. Diese Ergänzungen wurden schon in früherer Literatur besprochen und sind für alle Stoffpaarungen anzuwenden.

2.3.1 Lösungswärmetauscher

Die Grundidee zur Kompressions/Absorptions-Wärmepumpe, die der heutigen Auffassung entspricht, stammt aus der Patentschrift von Osenbrück (1895), in welcher er die auch als „Kompressions-Wärmepumpe mit Lösungskreislauf“ bezeichnete einstufige Anlage beschreibt. Seine patentierte Schaltung (in Abbildung 2-7 als Schema zu sehen) besitzt bereits einen Lösungswärmetauscher zur Wärmerückgewinnung und damit zur Effizienzsteigerung. Mit dem Lösungswärmetauscher kann die Restwärme der gesättigten flüssigen Lösung genutzt werden.

Indem diese Wärmeenergie für die Erwärmung der von der Lösungspumpe kommenden armen Lösung verwendet wird, kann eine höhere Absorbtemperatur erreicht werden (vgl. Ziegler, 1998, S. 15).

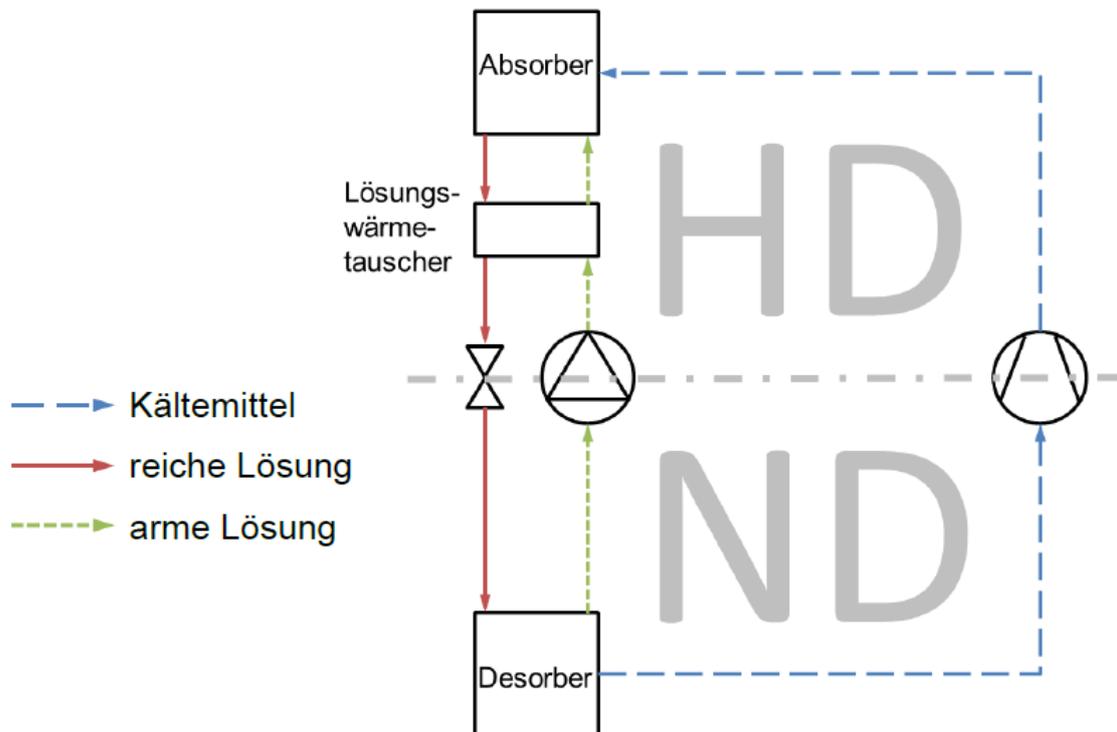


Abbildung 2-7: Osenbrück-Kreislauf (vgl. Osenbrück, 1895)

2.3.2 Zweistufige Verdichtung mit Zwischenkühlung

Mit größerem Druckverhältnis π (p_{HD}/p_{ND}) verschlechtert sich üblicherweise nicht nur der Liefergrad λ , sondern auch der innere Wirkungsgrad η_i des Kompressors. Gleichzeitig steigt mit zunehmendem Druckverhältnis die Verdichtungsendtemperatur t_{VE} , wobei dann insbesondere bei Kältemitteln mit großen Isentropenexponenten κ , wie z.B. Ammoniak mit $\kappa=1,31$, sehr schnell Temperaturen erreicht werden, die zur Ölzersetzung führen. Die Grenzen des Druckverhältnisses in Verdichtern sind vom Fabrikat abhängig, liegen unter normalen Bedingungen typischerweise bei $\pi = 6 \dots 7$. Druckverhältnisse größer 7 sollte man nur bei geringer Nutzungsdauer wählen. Bei großer Nutzungsdauer ist ein Druckverhältnis unter 6 anzustreben (vgl. Cube et al., 1997, S. 131).

Im späteren Verlauf der Arbeit wird erkennbar, dass die behandelte Wärmepumpe, ein Druckverhältnis in der Nähe dieses Grenzwertes aufweist. Aus Gründen der beschränkten Verdichtungsendtemperatur wurde von einer 2-stufigen Verdichtung mit Zwischenkühlung ausgegangen. Dabei kann die, von der Lösungspumpe kommende arme Lösung als Kühlmedium dienen. Dies ermöglicht zusätzlich höhere HD-Niveaus und Absorbtemperaturen.

2.3.3 Heißdampfkühler

Um die Temperatur des vom Hochdruckverdichter kommenden Kältemitteldampfs vor dem Absorber zu senken und die entstandene Wärme zu nutzen, wird nicht der überhitzte Dampf des Kältemittels (mit hoher Temperatur) mit der armen Lösung (mit niedriger Temperatur) zusammengeführt, sondern der überhitzte Dampf wird zunächst in einem Heißdampfkühler abgekühlt. Die bei der Mischung auftretenden hohen Exergieverluste werden damit vermieden. Zusätzlich tritt im Heißdampfkühler, aufgrund des Betriebes im Heißdampfgebiet, keine Kondensation auf und damit kommt es auch zu einer Annäherung an den Lorenz-Prozess in diesem Wärmetauscher.

In Abbildung 2-8 ist der zweistufige Kreislauf mit Zwischenkühler (Lösungswärmetauscher 2) und Lösungswärmetauscher (Lösungswärmetauscher 1) zu sehen. Diese Schaltung wird in dieser Arbeit als „Grundschialtung der Kompressions/Absorptions-Wärmepumpe“ für alle Arbeitsstoffgemische verwendet und ist zugleich auch die von Nordtvedt (2005) untersuchte Schaltung für Ammoniak/Wasser.

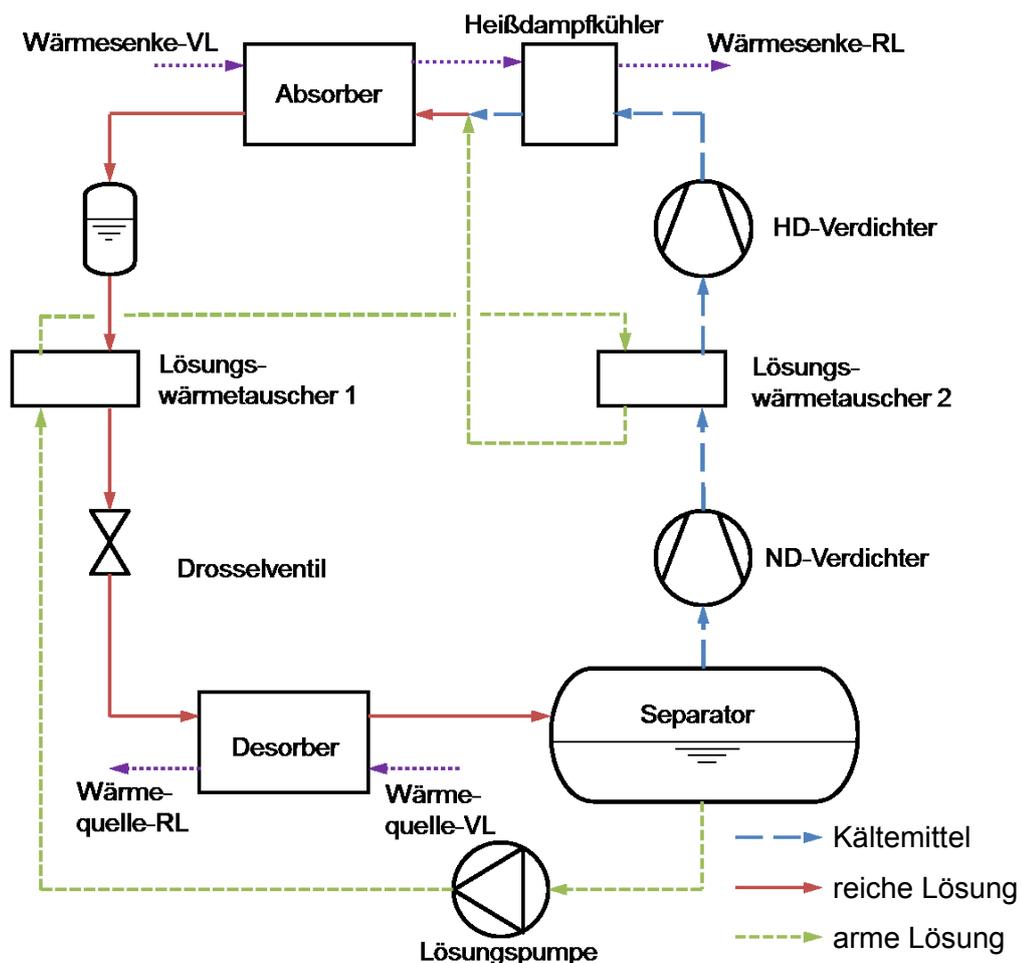


Abbildung 2-8: Grundschialtung der Kompressions/Absorptions-Wärmepumpe (2-stufige Verdichtung mit Zwischenkühler, Lösungswärmetauscher, Heißdampfkühler)

Nach „Einbau“ oben erwähnter Ergänzungen in den Kreislauf einer Kompressions/Absorptions-Wärmepumpe, erweitert sich die Berechnung des COP -Wertes aus Gl. 2-1 auf die in Gl. 2-2 vorgestellte Formel.

$$COP_{Heizen} = \frac{\dot{Q}_{Absorber} + \dot{Q}_{Heißdampfkühler}}{P_{elND-Verdichter} + P_{elHD-Verdichter} + P_{elPumpe}} \quad \text{Gl. 2-2}$$

2.4 Literaturrecherche

In diesem Kapitel sollen bisherige Arbeiten über Kompressions/Absorptions-Wärmepumpen vorgestellt werden. Wie zu erkennen ist, wurde bei bisherigen Forschungen vorwiegend die Arbeitsstoffpaarung $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ verwendet (vgl. zu diesem Kapitel Nordtvedt, 2005, S. 22 ff.).

Osenbrück (1895) war der Erste, der über eine Kombination aus Kompressions- und Absorptionswärmepumpe geschrieben hat. Seine vorgeschlagene Schaltung, als Osenbrück-Kreislauf bekannt, ist in Abbildung 2-7 zu sehen. Erst in den 1950er Jahren untersuchte Altenkirch (1950 und 1951) den Prozess theoretisch auf weiteres Energieeinsparpotential. In den darauffolgenden Jahren wurden nur unwesentliche theoretische Analysen durchgeführt. Die Energiekrise der 1970er Jahre schaffte erneut Interesse an dem Thema. Seitdem, aber vor allem in der jüngeren Literatur wurde dieses Thema wiederholt diskutiert. Morawetz (1989), Ziegler (2002), Åhlby (1992), Groll (1997), Itard (1998) und Brunin (1995) untersuchten dieses Wärmepumpenkonzept.

Die theoretischen Untersuchungen des Osenbrück-Kreislaufes von Åhlby (1992) wurden von Hulten (1999) bzw. Hulten und Berntsson (1999 und 2002) weiter untersucht. Diese erstellten in ihren Forschungsarbeiten detaillierte Modelle von Absorber und Desorber. Der Wärmeübertragungskoeffizient auf der Lösungsseite für $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ wurde experimentell von Berntsson et al. (1985) untersucht.

Tabelle 2-1 zeigt einen Überblick über bisherige Arbeiten zum Thema $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ -Kompressions/Absorptions-Wärmepumpen. Die Tabelle stammt aus der Arbeit von Groll (1997) und wurde durch jüngere Arbeiten (z.B. Nordtvedt (2005)) ergänzt. Die meisten Versuchsanlagen dienten experimentellen Zwecken. Nur wenige wurden als Prototyp in der Industrie eingesetzt.

2 Kompressions/Absorptions-Wärmepumpen

Tabelle 2-1: Arbeiten zum Thema NH₃/H₂O-Kompressions/Absorptions-Wärmepumpen (vgl. Groll, 1997)

Autor/en	Wärmeleistung [kW]	T_{Quelle} [°C]	T_{Senke} [°C]	COP_H COP_K	Kompressor			Absorber		Desorber	
					Schmierung	Art	Stufen	Art	Bem.	Art	Bem.
Bercesu et al. (1983)	15	>24	<59	4,89 (Heizen)	Öl	HKK	2				
Mucic et al. (1984)	160	60→50	23→78	11,3 (Heizen)	Öl	HKK	1	RBWT	h	RBWT	h
Stokar & Trepp (1987)	15	40→15	40→70	4,3 (Heizen)	trocken	HKK	1	RBWT	v	RBWT	v
Malewski (1988)	500	35	60→80	200 ¹ (Heizen)	nass	HKK	1	RBWT	h	RBWT	h
Mucic (1989)	1000	95 (konst.)	115 (konst.) zur Dampferzeugung	9,1 (Heizen)	trocken	SK	1	RBWT	v	RBWT	v
Bergmann & Hivessy (1990)	1000	25→5	15→85	4,35 ² (Heizen)	nass	SK	1	RBWT	h	RBWT	h
Rane & Radermacher (1991)	4,2	4→5	96→104	1,04 (Kühlen)	trocken	HKK	2	RBWT	v	RBWT	v
Torstensson & Nowacki (1990)	1,4	16→3	35→60	3,0 (Kühlen)	nass	SK	1	KRWT		KRWT	
Groll & Radermacher (1994)	2	0→6	58→74	0,93 (Kühlen)	trocken	HKK	2	RBWT	v	RBWT	v
Itard (1998)	13	44→38	40→53	3,1 (Heizen)	nass	FRK	1	PWT		PWT	
Brunin (1995)		70,5→63,6	81,7→90,8	2,6 (Heizen)	Öl	HKK	1		k		k
Mongey et al. (2001)	13,5	42→57	42→27	3,7 (Heizen)	Öl	HKK	1	PWT	g	PWT	g
Nordtvedt (2005)	30→47	50→17	50→93		Öl	HKK	2	PWT		PWT	

Erläuterungen zu Tabelle 2-1:

FRK.....	Flüssigkeitsringkompressor	g.....	gewellt
HKK.....	Hubkolbenkompressor	h.....	horizontal
KRWT.....	koaxialer Rohrwärmetauscher	k.....	kompakt
PWT.....	Plattenwärmetauscher	v.....	vertikal
RBWT.....	Rohrbündelwärmetauscher	¹ $COP * \Delta T$ (ΔT ...Temperaturhub →	
SK.....	Schraubenkompressor	$\Delta T = T_{Senke_{aus}} - T_{Senke_{ein}}$)	
		² theoretischer Wert	

Da die Anlagen im Heiz- und teilweise auch im Kühlbetrieb mit unterschiedlichen Temperaturen der Wärmequellen und –senken getestet wurden, kommt es bei den Leistungszahlen (COP -Werten) zu enormen Unterschieden. Bei diesen Arbeiten wurden sowohl Konzepte mit ein- als auch zweistufigen Verdichtungen untersucht. Dabei wurden ölgeschmierte, nicht ölgeschmierte Verdichter (trocken) und Verdichter mit einer sogenannten „Liquid Injection“, einer Schmierung mit der Lösung (nass) eingesetzt. Die meisten Versuchsstände verwendeten vertikale oder

horizontale Rohrbündelwärmetauscher als Absorber und Desorber. Koaxiale Rohrwärmetauscher wurden ebenfalls untersucht.

Hewitt et al. (2000) betrachteten Kreisläufe mit alternativen Arbeitsstoffgemischen (R134a/R236a). Mit PAG- (Polyalkylenglykol) und PAO-Öl (Polyalphaolefine) – das sind synthetische Kohlenwasserstoffe - geschmierte Kompressoren wurden getestet und damit ihre Eignung für das Arbeitsstoffgemisch Ammoniak/Wasser bewiesen. Eine Kompressions/Absorptions-Wärmepumpen-Testanlage wurde gebaut. Die Effizienz der Wärmepumpe (für $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$) stellte sich bei einem Druckhub von 4,5 auf 18 bar als zufriedenstellend heraus. Bei einer zirkulierenden Lösung mit einer NH_3 -Konzentration von 70 Ma% (Massenanteil in Prozent) im System (Konzentration bei Befüllung) und einer Temperatur des Wassereinlasses in den Absorber von 42°C wurde ein *COP* von 3,7 im Kühlbetrieb erreicht (vgl. Hewitt et al., 2000).

Mongey et al. (2001) beschrieben die Ergebnisse, die aus dem Kreislauf von Hewitt et al. (2000) gewonnen wurden, noch einmal detaillierter. Die Versuchsanlage dieser Forschungsarbeit enthielt einen halbhermetischen Verdichter (Verdichter und Antriebsmotor befinden sich in einem verschraubten Gehäuse (vgl. Krug & Hainbach, 2010, S. 286)). Der Verdichter wurde mit einem Polyglycol-Öl geschmiert. Mit Nickel gelötete Plattenwärmetauscher wurden für Absorber und Desorber verwendet. Ein Thermostat-Expansionsventil regulierte den Massenstrom zum Desorber. Durch verschiedene Testreihen konnten Mongey et al. (2001) einen Zusammenhang zwischen Dampfgehalt am Desorberaustritt und der Ammoniakkonzentration der reichen Lösung finden. Signifikante Unterschiede wurden beim Wärmedurchgangskoeffizienten im Desorber und Absorber gemessen. Wärmedurchgangskoeffizienten von 5,5 bis 8 $\text{kW}/\text{m}^2\text{K}$ wurden im Desorber beobachtet, während diese im Absorber nur bei etwa 1,5 $\text{kW}/\text{m}^2\text{K}$ lagen. Als Grund wurde die Vermischung von Flüssigkeit und Dampf vor dem Absorbereintritt angegeben. Eine Wärme- und Stoffübertragung über einen Rieselfilm wurde vorgeschlagen (vgl. Mongey et al., 2001).

Ziegler (2002) stellte fest, dass das experimentelle Interesse an Kompressions/Absorptions-Wärmepumpen groß sei, dieses aber auf Anwendungen über mehrere Pilotanlagen beschränkt sei. Vor allem Beschränkungen bezüglich der Arbeitsstoffgemische, wie zum Beispiel die Verträglichkeit mit dem verwendeten Schmiermittel, seien hier zu nennen (vgl. Ziegler, 2002).

Schließlich erstellte Nordtvedt (2005) ein Computermodell für eine $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ -Kompressions/Absorptions-Wärmepumpe. Der Autor sagte einen *COP*-Wert für das Heizen von 3,41 voraus. Die danach aufgebaute Versuchsanlage erreichte einen *COP* von 3,05. Als Grund für diese Abweichung wurden folgende Punkte angegeben:

- Unterkühlung der armen Lösung am Absorbereintritt
- großer Druckverlust des HD-Dampfes
- gemessener volumetrischer Liefergrad des ND-Kompressors niedriger als in der Simulation angenommen
- gemessene Kühlleistung des Zylinderkopfs größer als in der Simulation angenommen
- gemessener Wärmedurchgangskoeffizient im Absorber und Desorber niedriger als erwartet
- Wirkungsgrad des elektrischen Antriebes des Kompressors niedriger als in der Simulation angenommen

Nordtvedt (2005) berechnete in seiner Arbeit die Wärmeübergänge und Druckverluste in den Plattenwärmetauschern, wie sie auch in dieser Arbeit untersucht werden (vgl. Nordtvedt, 2005).

3 ARBEITSTOFFGEMISCHE

Grundsätzlich können für Kompressions/Absorptions-Wärmepumpen dieselben Arbeitsstoffgemische eingesetzt werden wie für Absorptionswärmepumpen. Zu diesem Thema hat Schnitzer in seiner Arbeit (1985) eine Liste von Arbeitsstoffgemischen vorgeschlagen und ausgewählte auf ihre thermodynamische Eignung überprüft. Diese Liste wurde im Rahmen dieser Arbeit mit weiteren interessanten Stoffpaarungen erweitert. Ein Auszug dieser Liste ist im Anhang (Tabelle 9-1) angeführt. Da im gegebenen Projekt der Fokus auf Umweltfreundlichkeit und am Markt erhältliche Komponenten gelegt wurde, wurden in weiterer Folge besonders jene Arbeitstoffgemische genauer betrachtet, welche Ammoniak als Kältemittel verwenden.

Voraussetzung für die Verwendung von Stoffpaarungen ist, dass bei den untersuchten Bedingungen ein einwandfreier Betrieb möglich ist (z.B. kein Auftreten von thermischer Zersetzung) und die Stoffpaarung bei den gegebenen Betriebsbedingungen keinen azeotropen Punkt aufweist. Von einem azeotropen Gemisch spricht man, wenn man das Stoffgemisch durch Destillation nicht trennen kann. Die Gemischzusammensetzung beim Phasenübergang von flüssig auf gasförmig bleibt gleich, es verhält sich folglich wie ein Reinstoff. Dieser azeotrope Punkt lässt sich durch Druckänderung verschieben. Bei Mischungen ohne azeotropen Punkt beginnt die Verdampfung bei der tiefersiedenden Komponente, d.h. bei tieferen Verdampfungstemperaturen fortschreitend zu der höhersiedenden Komponente. Da die tiefersiedende Komponente zuerst in stärkerem Maße in die Dampfphase übergeht und sich dadurch die Konzentration in der siedenden Flüssigkeit verringert, steigt die Verdampfungstemperatur der Flüssigkeit. Während des Verdampfungsvorganges bildet sich durch stetige Veränderung der Gemischzusammensetzung in der Flüssigkeit ein Temperaturband aus. Ein gleichartiger, umgedreht verlaufender Mechanismus führt zum Verflüssigungstemperaturband (vgl. Lüdecke & Lüdecke, 2000, S. 619).

Wie in Kapitel 2.2.3 bereits erklärt, zeigen Gemische mit salzartigen Lösungsmitteln ein anderes Verhalten bei der Verdampfung bzw. bei der Kondensation. Da das Salz nicht in die Dampfphase übergeht, ist das Kältemittel immer als Reinstoff in der gasförmigen Phase vorhanden.

In den folgenden zwei Kapiteln (3.1 und 3.2) sollen die Grundlagen realer Fluide sowie nichidealere Mischungen realer Fluide erläutert werden, um die Modelle, mit denen im Simulationsprogramm Aspen Plus[®] gearbeitet wurde, besser verstehen zu können.

3.1 Reale Fluide

In diesem Kapitel werden die Grundlagen thermischer Zustandsgleichungen beschrieben, mit denen man sowohl ideale auch als reale Fluide beschreiben kann. Dabei wird der Fokus auf die Beschreibung der Peng-Robinson-Gleichung gelegt. Diese wurde sowohl für die Simulation von $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ sowie für $\text{NH}_3/\text{LiNO}_3$ in Aspen Plus[®] verwendet. Die in diesen Kapitel beschriebenen Grundlagen wurden von Lüdecke & Lüdecke (2000, S. 257 ff.) entnommen.

„Eine thermische Zustandsgleichung ist eine mathematische Verknüpfung der drei thermischen Zustandsgrößen p , V und T . Die einfachste Zustandsgleichung ist die des idealen Gases und lautet:

$$p * V = n * R * T \quad \text{Gl. 3-1}$$

Bei realen Fluiden kommt es aufgrund der Wechselwirkung anziehender und abstoßender Kräfte zu einer Abweichung vom Verhalten des idealen Gases. Insbesondere bei höheren Drücken sind diese Abweichungen nicht mehr zu vernachlässigen. Der Einfluss der intermolekularen Wechselwirkungen auf die thermischen Zustandsgrößen ist von der Art des Fluids abhängig. Aus diesem Grund kann man den Zustand realer Fluide nicht durch eine, für alle Fluide und den gesamten Zustandsbereich gültige, Zustandsgleichung erfassen. Neben der Gaskonstanten R müssen weitere individuelle Konstanten eingeführt werden, welche die spezifischen Eigenschaften des realen Fluids berücksichtigen.

Mit thermischen Zustandsgleichungen ist es möglich, thermodynamische Potentiale (z.B. $H = U + p * V$ oder $G = H - S * T$) zu berechnen sowie Phasengleichgewichte zu beschreiben. Eine große Auswahl an thermischen Zustandsgleichungen ermöglicht es, die Wechselwirkung von Druck, Temperatur und Volumen realer Fluide zu beschreiben. Dabei unterscheidet man prinzipiell drei verschiedene Arten von Zustandsgleichungen:

a) Virialgleichungen

Virialgleichungen sind theoretisch fundierte thermische Zustandsgleichungen in Form von Potenzreihen. Mit Hilfe der statistischen Thermodynamik werden diese aus den Potentialfunktionen der intermolekularen Wechselwirkungen abgeleitet. Die Koeffizienten der Virialgleichungen folgen direkt aus den Koeffizienten der intermolekularen Wechselwirkungskräfte. In Gl. 3-2 ist ein Beispiel einer Virialgleichung in Form einer Potenzreihe des reziproken Molvolumens zu sehen. B , C ... nennt man die Virialkoeffizienten

$$\frac{p * v}{R * T} = 1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \dots \quad \text{Gl. 3-2}$$

b) generalisierte Zustandsgleichungen

Hierbei handelt es sich um thermische Zustandsgleichungen, die mit thermischen Zustandsgrößen, bezogen auf den kritischen Zustand (z.B. $p_R = p/p_{kr}$), den sogenannten reduzierten thermischen Zustandsgrößen, formuliert sind. Sie beruhen auf der Beobachtung, dass viele Fluide eine qualitativ ähnliche Wechselwirkung zwischen Druck, Temperatur und Volumen zeigen, insbesondere dass am sogenannten kritischen Punkt der gasförmige und der flüssige Zustand des Fluids ohne Phasentrennung kontinuierlich ineinander übergehen. Indem man die thermischen Zustandsgrößen p , V und T auf die Werte am kritischen Punkt bezieht, werden in den Zustandsgleichungen die individuellen Konstanten eliminiert und so die Zustandsgleichung der verschiedenen Stoffe in Übereinstimmung gebracht. Eine spezielle Art der generalisierten Zustandsgleichung stellt die van-der-Waals-Gleichung dar.

c) empirische Zustandsgleichungen

Die empirischen Zustandsgleichungen sind Polynome auf Basis mathematischer Beziehungen, die man durch Anpassung an die p , V , T -Messwerte erhält. Sowohl die Form der Gleichungen als auch die in ihnen enthaltenen Konstanten sind allgemein gültig. Diese Zustandsgleichungen gelten nur für den betrachteten Stoff und für den Gültigkeitsbereich der Interpolation. Für andere Stoffpaarungen sind sie nicht anwendbar. Ebenfalls sind sie nicht über den Gültigkeitsbereich hinaus extrapolierbar.

3.1.1 Van-der-Waals-Gleichung

Einen besonderen Platz unter den generalisierten Zustandsgleichungen nimmt die van-der-Waals-Gleichung ein (vgl. zu diesem Kapitel Lüdecke & Lüdecke, 2000, S. 280 ff.).

Dabei wird das Volumen der Moleküle berücksichtigt, indem vom makroskopischen Volumen ein molekulares Volumen in Form einer gasspezifischen Konstanten b (Covolumen) abgezogen wird. Intermolekulare Kräfte mindern den Impulsaustausch in den Gasen und damit den Druck. Dem wird durch Erweiterung des Druckes p durch den Term „ $p + a/V_m^2$ “ Rechnung getragen, wobei a (und nachfolgend b) eine gasspezifische Konstante ist. Die van-der-Waals-Gleichung lautet (angeschrieben mit dem molaren Volumen $V_m = V/n$):

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right) * (V_m - b) = R_m * T \quad \text{Gl. 3-3}$$

Bezieht man die Zustandsgrößen auf die kritischen Werte ($p_R = p/p_{kr}$, $v_R = v/v_{kr}$ und $T_R = T/T_{kr}$), erhält man eine generalisierte Gleichung. Mit relativ einfachen physikalischen Überlegungen wurde die van-der-Waals-Gleichung über die Eigenschaften der Gasmoleküle aus der thermischen Zustandsgleichung des idealen Gases abgeleitet, wodurch eine richtige Abschätzung des qualitativen Verhaltens realer Fluide ermöglicht wurde. Bei niedrigen Temperaturen und hohen Drücken ist eine ausreichende Übereinstimmung dieser Gleichung für

die praktische Anwendung allerdings nicht gegeben. Dies ist der Grund, weshalb die van-der-Waals-Gleichung weiterentwickelt wurde. Ihre halbempirischen Modifikationen finden in der Praxis weite Anwendung (siehe Kapitel 3.1.2).

3.1.2 Empirische kubische Zustandsgleichungen

Für die meisten Anwendungen ist die Genauigkeit der van-der-Waals-Gleichung für die quantitative Betrachtung nicht ausreichend. Aus diesem Grund wurde diese Gleichung modifiziert (vgl. zu diesem Kapitel Lüdecke & Lüdecke, 2000, S. 299 ff.)

Die van-der-Waals-Gleichung ist eine Gleichung dritten Grades in V_m (siehe Gl. 3-3). Durch Angabe analytischer Ausdrücke für die drei Wurzeln der kubischen Gleichung, kann das Volumen eines Stoffes für gegebene Werte von Druck und Temperatur explizit, das heißt ohne Iteration, berechnet werden. Außerdem enthält die van-der-Waals-Gleichung nur zwei stoffspezifische Konstanten (a und b). Dennoch beschreibt sie das p, V, T -Verhalten und das Dampf-Flüssigkeit-Gleichgewicht qualitativ richtig. Um das p, V, T -Verhalten realer Fluide mit der für die Praxis erforderlichen Genauigkeit zu beschreiben, wurde die van-der-Waals-Gleichung um entsprechende Korrekturterme erweitert (siehe Gl. 3-4) und so den experimentellen p, V, T -Daten angepasst. Die van-der-Waals-Gleichung ist Ausgangspunkt der empirischen kubischen Zustandsgleichungen.

$$p = \frac{R * T}{V_m - b} - \frac{\theta}{V_m^2 + \delta * V_m + \varepsilon} \quad \text{Gl. 3-4}$$

Die in Aspen Plus[®] für $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ und $\text{NH}_3/\text{LiNO}_3$ verwendete kubische Zustandsgleichung nach Peng und Robinson formuliert die Gleichung mit: $\theta \rightarrow a(T) = a_{kr} * \alpha(T)$, $\delta \rightarrow 2b$ und $\varepsilon \rightarrow -b^2$. Dabei werden die Parameter $a(T)$, a_{kr} und b durch die kritischen und reduzierten thermischen Zustandsgrößen hergeleitet (Gl. 3-6 bis Gl. 3-9). ω wird als azentrischer Faktor bezeichnet. $(p_R^0)_{T_R=0,7}$ ist der reduzierte Sättigungsdampfdruck bei der reduzierten Temperatur 0,7. Die Peng-Robinson-Gleichung ist in Gl. 3-5 angegeben.

$$p = \frac{R * T}{V_m - b} - \frac{a(T)}{V_m^2 + 2 * b * V_m - b^2} = \frac{R * T}{V_m - b} - \frac{a(T)}{V_m * (V_m + b) + b * (V_m - b)} \quad \text{Gl. 3-5}$$

$$a(T) = \left[1 + (0,37464 + 1,54226 * \omega - 0,26992 * \omega^2) * (1 - \sqrt{T_R}) \right]^2 \quad \text{Gl. 3-6}$$

$$\omega = -1000 - \log_{10}(p_r^0)_{T_R=0,7} \quad \text{Gl. 3-7}$$

$$a_{kr} = 0,4572 * \frac{R^2 * T_{kr}^2}{p_{kr}} \quad \text{Gl. 3-8}$$

$$b = 0,0778 * \frac{R * T_{kr}}{p_{kr}} \quad \text{Gl. 3-9}$$

Sie gilt als Weiterentwicklung der Redlich-Kwong- bzw. Redlich-Kwong-Soave-Gleichung und liefert insbesondere eine genauere Beschreibung der Flüssigkeitsdichte.

3.2 Nichtideale Mischung realer Fluide

In diesem Kapitel werden die Grundlagen nichtidealer Mischungen realer Fluide erklärt. Der Fokus liegt auf das Elektrolyt-NRTL-Aktivitätskoeffizient-Modell, welches für die Simulation des Stoffgemisches $\text{NH}_3/\text{LiNO}_3$ in Aspen Plus[®] verwendet wurde. Da das Thema bei weitem nicht vollständig im Rahmen dieser Arbeit erklärt werden kann, wird auf entsprechende Literatur verwiesen (vgl. zu diesem Kapitel Lüdecke & Lüdecke, 2000, S. 424 ff.).

Bei Mischungen müssen zusätzlich zu den für Reinstoffe definierten Zustandsgrößen neue Größen definiert werden, welche die Konzentrationsabhängigkeiten der Zustandsgrößen von dem Mischverhältnis beschreiben, die sogenannten Mischungsgrößen (vgl. Lüdecke & Lüdecke, 2000, S. 424).

3.2.1 Mischungsgrößen

Bei Vermischung von 1 Liter Toluol und 1 Liter flüssigen Benzol erhält man 2 Liter Mischung. Mischt man aber 1 Liter Wasser und 1 Liter Ethanol bei 20°C, erhält man nur 1,92 Liter an Mischung. Das Gesamtvolumen vor und nach dem Mischungsvorgang ist nicht gleich. In ähnlicher Weise kann dies auch für andere Zustandsgrößen, wie etwa für die Enthalpie, gelten. Dabei weicht bei gleicher Temperatur die Zustandsgröße der Mischphase von dem Wert vor der Mischung, der sich als Summe der Zustandsgrößen der reinen Komponenten berechnen lässt, ab. Es kommt bei adiabater Betrachtung folglich zu einer Erwärmung oder Abkühlung der Mischung. Man vergleicht den Wert der Zustandsgröße der Mischung mit dem Wert, den das System vor der Mischung hat, und nennt die Differenz aus beiden Mischungsgröße. Anstatt die Zustandsgröße selbst in Abhängigkeit der Variablen zu beschreiben, gibt man vielmehr die Mischungsgröße in Abhängigkeit der Variablen an (vgl. zu diesem Kapitel Lüdecke & Lüdecke, 2000, S. 435 ff.).

Z bezeichnet eine beliebige extensive Zustandsgröße einer Mischphase. Diese Mischphase besteht aus K Komponenten mit den Molzahlen n_1, \dots, n_K . Z kann beispielsweise das Volumen V , die Entropie S oder die Enthalpie H sein. Z_i^0 sind molare Zustandsgrößen ($i = 1, \dots, K$) der reinen Komponenten. Die Zustandsgröße des Systems vor der Mischung ergibt sich aus $\sum n_i * Z_i^0$. Die Mischungsgröße ΔZ für die aus $n = \sum n_i$ Molanteilen bestehende Mischung ist definiert als die Differenz der Zustandsgröße nach der Mischung und der theoretischen Summe der Einzelzustandsgrößen (siehe Gl. 3-10).

$$\Delta Z = Z - \sum n_i * Z_i^0 \quad \text{Gl. 3-10}$$

In Abbildung 3-1 wird versucht, die Mischungsgröße für eine binäre Mischung, zusammengesetzt aus den Komponenten 1 und 2, graphisch zu verdeutlichen. Auf der

Abszisse ist die Konzentration, auf der Ordinate die Zustandsgröße aufgetragen. Für die Reinstoffe, also für $x_2 = 0$ und $x_2 = 1$, ist Z gleich den Zustandsgrößen Z_1^0 bzw. Z_2^0 . Verbindet man diese beiden Randwerte miteinander, so entspricht diese Gerade der gewichteten Additivität $\sum n_i * Z_i^0$, die dem Wert der Zustandsgröße vor der Mischung entspricht und auf die Mischungsgröße ΔZ bezogen ist.

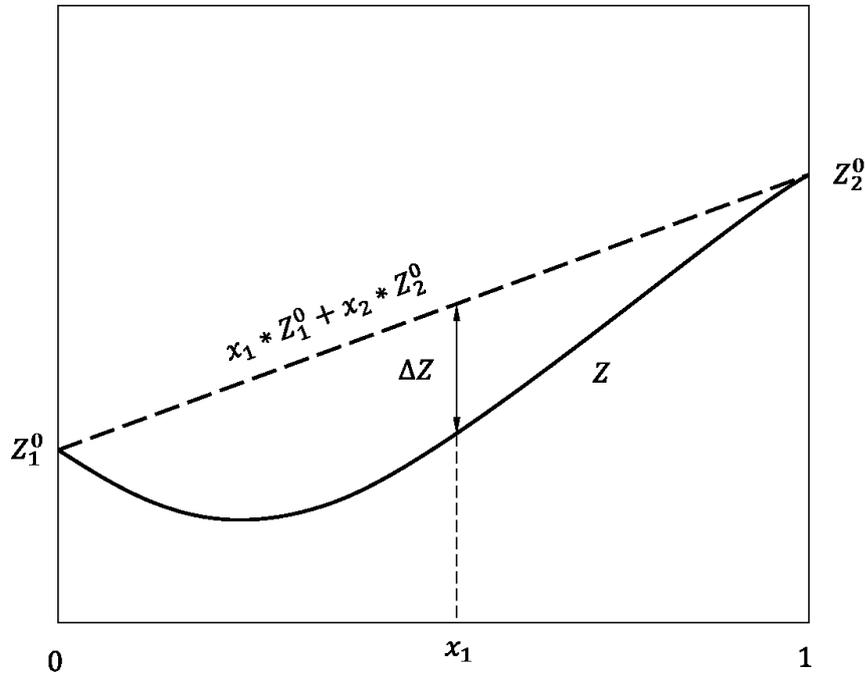


Abbildung 3-1: Zustandsgröße Z und Mischungsgröße ΔZ einer binären Mischung in Abhängigkeit der Zusammensetzung (für gleiche Drücke und Temperaturen $\rightarrow p_1=p_2, t_1=t_2$)

Die Tatsache, dass Zustandsgrößen sich bei einer Mischung häufig nicht additiv verhalten, ist darauf zurückzuführen, dass die Wechselwirkung zwischen gleichartigen Molekülen innerhalb einer reinen Komponente anders ist als die zwischen unterschiedlichen Molekülen innerhalb der Mischung. Dies kann sich in einer Volumenzu- oder -abnahme äußern oder auch in einer Wärmetönung, der sogenannten Mischungswärme (Lösungswärme) oder Mischungsenthalpie ΔH . Ist ΔH ungleich Null spricht man von realen Mischungen.

Eigenschaften realer Flüssigkeitsgemische werden sowohl durch konzentrations- und temperaturabhängige Mischungsgrößen beschrieben, als auch durch sogenannte Exzessgrößen, welche die Abweichungen der Mischungsgrößen der realen Mischung von denen der idealen Mischung angeben. Reale Mischungen zeigen außerdem Abweichungen von dem für ideale Mischungen geltenden Raoult'schen Gesetz, die durch den Aktivitätskoeffizienten berücksichtigt werden.

3.2.2 Fugazität und Aktivität

Es ist zweckmäßig, das Verhalten realer Fluide mit Hilfe der Fugazität zu beschreiben anstatt mit Hilfe des für ideale Gase verwendeten Druckes. Wie auch die Aktivität, beschreibt die Fugazität das abweichende Verhalten realer Gase im Vergleich zu idealen Gasen. Dafür ist es notwendig, einen Standardzustand zu definieren. Die Temperatur der Mischung, Druck und Zusammensetzung des Standardzustandes sind frei wählbar (vgl. Lüdecke & Lüdecke, 2000, S. 479).

Im Folgenden wird erklärt, wie man die Fugazität berechnet (vgl. zu diesem Abschnitt Lüdecke & Lüdecke, 2000, S. 252 f.). Mit Gl. 3-11 kann die Druckabhängigkeit der freien Enthalpie des idealen Gases berechnet werden.

$$dG^{id} = n * R * T * d(\ln p) \quad \text{Gl. 3-11}$$

Diese Gleichung gilt für das reale Fluid solange es sich annähernd ideal verhält. Es ist zweckmäßig, diese, für das ideale Gas gültige, einfache mathematische Beziehung auch für reale Fluide beizubehalten. Um Abweichungen des realen Fluids vom idealen Verhalten in dieser Gleichung zu berücksichtigen, ersetzt man den Druck p durch die Fugazität f , einen korrigierten fiktiven Druck, der den intermolekularen Wechselwirkungen Rechnung trägt. Die Fugazität ist definiert durch die zu Gl. 3-11 analoge Gl. 3-12.

$$dG = n * R * T * d(\ln f) \quad \text{Gl. 3-12}$$

Die Fugazität f hat die gleiche physikalische Einheit wie der Druck p . Sie ist eine Funktion der Temperatur und des Druckes.

$$\varphi_i = \frac{f_i}{p_i} \quad \text{Gl. 3-13}$$

$$\lim_{p \rightarrow 0} \varphi_i = 1 \quad \text{Gl. 3-14}$$

Der Fugazitätskoeffizient φ_i der Komponente i ist das Verhältnis aus der Fugazität f und dem Druck p und kann aus Gl. 3-13 berechnet werden. Bei kleinen Drücken nähert sich das Verhalten realer Gase dem idealer Gase an, was Gl. 3-14 zum Ausdruck bringt. Die Fugazität im Standardzustand nennt man Standardfugazität f_i^+ . Eine weitere Größe, die das Verhalten realer Mischungen im Vergleich zu idealen Mischungen beschreibt, ist die Aktivität a_i (vgl. zu diesem Abschnitt Lüdecke & Lüdecke, 2000, S. 482 f.). Sie ist das Verhältnis der Fugazität der Komponente i in der Mischung zu der Standardfugazität f_i^+ (siehe Gl. 3-15).

$$a_i = \frac{f_i}{f_i^+} \quad \text{Gl. 3-15}$$

Der Aktivitätskoeffizient γ_i ist allgemein als Verhältnis der Aktivität zu einem Konzentrationsmaß definiert, üblicherweise der Molenbruch \tilde{x}_i (siehe Gl. 3-16).

$$\gamma_i = \frac{a_i}{\tilde{x}_i} \quad \text{Gl. 3-16}$$

3.2.3 Berechnung von Aktivitätskoeffizienten

Mit dem Aktivitätskoeffizienten für die flüssige Phase können Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichte und Flüssig-Flüssig-Gleichgewichte in Abhängigkeit von der Zusammensetzung, der Temperatur und dem Druck berechnet werden. Normalerweise stellt man die Aktivitätskoeffizienten als analytische Funktion von Molenbruch und Temperatur dar. Diese Funktionen können entweder komplexe Gleichungen, welche aus halbempirischen Modellen gewonnen werden, oder einfache Polynomansätze sein (vgl. zu diesem Kapitel Lüdecke & Lüdecke, 2000, S. 505).

Es gibt eine große Anzahl an Gleichungen, die das Mischungsverhalten verschiedener Mischungstypen beschreiben. Die unterschiedliche Molekülgröße der Komponenten und die intermolekularen Wechselwirkungskräfte, welche die Ursachen für die Abweichungen einer realen Mischung vom Verhalten der idealen Mischung sind, werden dabei mit physikalisch-chemischen Modellen berücksichtigt. Die meisten dieser Modelle gehen von Paarwechselwirkungen aus, d.h. sie setzen voraus, dass Wechselwirkungen nur zwischen jeweils zwei Molekülen auftreten und Wechselwirkungen zwischen drei oder mehr Molekülen vernachlässigt werden können.

Die Wahl eines geeigneten Modells aus der Vielzahl der in der Literatur vorliegenden Ansätze richtet sich im Allgemeinen nach der Natur der betrachteten Mischungskomponenten. Es ist aber nicht nur die algebraische Form für die Beschreibung des jeweiligen Systems von Bedeutung, sondern insbesondere auch die Zuverlässigkeit und der Gültigkeitsbereich der in der Gleichung auftretenden empirischen Parameter. Da diese Parameter meist aus experimentellen Gleichgewichtsdaten gewonnen werden, indem die entsprechende Modellgleichung durch Variation der Parameter an experimentelle Daten angepasst wird, hängt ihre Güte von Umfang und Genauigkeit des zugrundeliegenden Datenmaterials ab. Für binäre Systeme lassen sich die experimentellen Daten meist mit zwei oder drei anpassbaren Parametern mit ausreichender Genauigkeit beschreiben. Mit einer höheren Anzahl an binären Parametern kann man eine bessere Anpassung erzielen, benötigt jedoch gleichzeitig mehr experimentelle Daten für deren Bestimmung.

3.2.4 Elektrolyt-NRTL-Aktivitätskoeffizient-Modell

Von den zur Verfügung stehenden Modellen zur Bestimmung des Aktivitätskoeffizienten, wird in diesem Kapitel das Elektrolyt-NRTL-Aktivitätskoeffizient-Modell vorgestellt, da dieses für die Regression der Messwerte (des Sättigungsdruckes) in Aspen Plus[®], bei Verwendung von $\text{NH}_3/\text{LiNO}_3$ als Arbeitsstoffgemisch angewendet wurde.

Das Elektrolyt-NRTL-Aktivitätskoeffizient-Modell (NRTL...Non-Random-Two-Liquid) ist ein vielseitig einsetzbares Modell für die Berechnung des Aktivitätskoeffizienten. Das Modell verwendet man für wässrige elektrolytische Systeme sowie elektrolytische Lösungsmischungen für sämtliche Mischungsverhältnisse und berechnet den Aktivitätskoeffizienten für dementsprechende Ionen- und Molekülarten. Das Modell reduziert sich zum NRTL-Modell, wenn die Elektrolyt-Konzentration zu Null wird (vgl. Renon & Prausnitz, 1968, S. 135 ff.).

Das Elektrolyt-NRTL-Aktivitätskoeffizient-Modell verwendet als Referenzzustand der Ionen die unendlich verdünnte wässrige Lösung (reines Wasser). Mittels der Born-Gleichung (Atkins & MacDemott, 1982) berücksichtigt man die Umwandlung des Referenzzustandes der Ionen von der unendlich verdünnten Lösungsmischung zur unendlich verdünnten wässrigen Lösung. Dabei muss im elektrolytischen System Wasser vorhanden sein, um die Umwandlung des Referenzzustandes der Ionen berechnen zu können. Somit ist es notwendig, eine Spurenmenge an Wasser in nicht wässrige elektrolytische Systeme einzuführen (vgl. Aspen Plus[®], 2010).

Aspen Plus[®] verwendet das Elektrolyt-NRTL-Aktivitätskoeffizient-Modell zur Berechnung von Aktivitätskoeffizienten, Enthalpien und Gibbsschen-Energien von elektrolytischen Systemen (chemische Verbindungen welche Ionen dissoziieren). Dabei trifft dieses Modell zwei grundlegende Annahmen (vgl. zu diesen Punkten Libotean et al., 2007):

- Annahme der Ionen-Abstoßung, was bedeutet, dass sich gleichgeladene Ionen abstoßen, bzw. dass sich in der Umgebung eines Kations nie ein weiteres Kation befindet.
- Annahme der lokalen Elektroneutralität, die besagt, dass Kationen und Anionen um ein zentrales Molekül derart verteilt sind, dass die lokale Netto-Ionenladung zu Null wird.

Auf der Grundlage dieser Annahmen drückt das Elektrolyt-NRTL-Aktivitätskoeffizient-Modell den Überschuss der Gibbsschen-Enthalpie als Summe zweier Beträge aus. Der erste Betrag setzt sich durch die weitreichenden Ion-Ion-Wechselwirkungen zusammen (unter Verwendung des Pitzer-Debye-Hückel-Modells). Der zweite Betrag berücksichtigt die lokalen Wechselwirkungen zwischen allen Arten von Atomen und Molekülen (unter Verwendung des NRTL-Modells) (vgl. Libotean et al., 2007).

Zur Berechnung des anpassbaren Parameters der Wechselwirkung τ (auch Energieparameter genannt) muss die Art der Stoffpaarung bekannt sein. Hier muss unterschieden werden, ob eine Molekül-Molekül-Verbindung, eine Elektrolyt-Molekül-Verbindung oder eine Elektrolyt-Elektrolyt-Verbindung vorherrscht. Bei dem Stoffgemisch $\text{NH}_3/\text{LiNO}_3$ handelt es sich um eine Elektrolyt-Molekül-Verbindung (NH_3 ...Molekül, LiNO_3 ...Elektrolyt). Da es sich hierbei um eine Verbindung

unterschiedlicher Gebilde handelt, werden zwei Energieparameter, gemäß Gl. 3-17 und Gl. 3-18 berechnet. C , D und E sind einstellbare Koeffizienten und müssen durch Regression (Kapitel 4.1.2) ermittelt werden. (vgl. Aspen Plus®, 2010).

$$\tau_{1,2} = C_{1,2} + \frac{D_{1,2}}{T} + E_{1,2} * \left[\frac{T_{ref} - T}{T} + \ln \left(\frac{T}{T_{ref}} \right) \right] \quad \text{Gl. 3-17}$$

$$\tau_{2,1} = C_{2,1} + \frac{D_{2,1}}{T} + E_{2,1} * \left[\frac{T_{ref} - T}{T} + \ln \left(\frac{T}{T_{ref}} \right) \right] \quad \text{Gl. 3-18}$$

Der Faktor α_{12} ist ein Maß für die Zufälligkeit der Molekülanordnung und muss ebenfalls ermittelt werden. $\alpha_{12}=0$ beschreibt eine vollständig ungeordnete Mischung. Bei einem binären Gemisch können nun durch die drei anpassbaren Parameter τ_{12} , τ_{21} und α_{12} die Aktivitätskoeffizienten mit Gl. 3-21 und Gl. 3-22 berechnet werden. Die freien Energien G_{12} und G_{21} , welche darin einzusetzen sind, lassen sich durch Gl. 3-19 und Gl. 3-20 ermitteln (vgl. Lüdecke & Lüdecke, 2000, S. 519).

$$\ln G_{12} = -\alpha_{12} * \tau_{12} \quad \text{Gl. 3-19}$$

$$\ln G_{21} = -\alpha_{12} * \tau_{21} \quad \text{Gl. 3-20}$$

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 * \left[\frac{\tau_{21} * G_{21}^2}{(x_1 + x_2 * G_{21})^2} + \frac{\tau_{12} * G_{12}^2}{(x_2 + x_1 * G_{12})^2} \right] \quad \text{Gl. 3-21}$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 * \left[\frac{\tau_{12} * G_{12}^2}{(x_2 + x_1 * G_{12})^2} + \frac{\tau_{21} * G_{21}^2}{(x_1 + x_2 * G_{21})^2} \right] \quad \text{Gl. 3-22}$$

3.3 Ammoniak als Kältemittel

Ammoniak ist ein natürliches und preiswertes Kältemittel. Laut Krug & Hainbach (2010, S. 98) ist NH_3 durch seine chemische Stabilität und der Tatsache, dass eine thermische Zersetzung erst bei über 260°C auftritt im breitem Umfang einsetzbar.

Tabelle 3-1: Stoffeigenschaften Ammoniak laut VDI-Wärmeatlas (2006, S. Dbf 1)

kritischer Druck p_{krit}	113,39	[bar]
kritische Temperatur T_{krit}	405,4	[K]
kritische Dichte ρ_{krit}	225	[kg/m ³]
Tripelpunkttemperatur T_t	195,5	[K]
Siedetemperatur bei Umgebungsdruck	-33,4 ¹	[°C]

Der relativ niedrige Tripelpunkt von Ammoniak, ersichtlich in Tabelle 3-1, ermöglicht in einer Ammoniak/Wasser-Absorptionskälteanlage die Prozessführung mit Verdampfungstemperaturen unter 0°C . Ammoniak besitzt eine relativ hohe volumetrische Kälteleistung, errechenbar aus

¹ (vgl. <http://gestis.itrust.de>, 3.10.2012)

Verdampfungsenthalpie und Dichte des Kältemittels gemäß Gl. 3-23, vor allem aufgrund der großen Verdampfungsenthalpie gegenüber anderen Kältemitteln (auch hohe Dichte der Gasphase im Vergleich zu Wasser) (vgl. Hannl, 2011, S. 6).

$$q_v = \rho''_{ref} * (h''_{ref} - h'_{ref}) \quad \text{Gl. 3-23}$$

Die große Dichte von gasförmigem Ammoniak bei Betriebstemperatur (im Vergleich zu Wasser als Kältemittel) ist für die Baugröße und Rohrdimensionierung der Anlage von Vorteil, da sich geringere Volumenströme und somit kompaktere Dimensionierungen ergeben. Eine weitere relevante Eigenschaft von Ammoniak ist der hohe Dampfdruck gegenüber Wasser und die damit bedingte Prozessführung bei Überdruck. Dies und die Tatsache, dass Ammoniak laut Krug & Hainbach (2010, S. 98) im Bereich von 15 bis 28 Vol% (Volumenprozent) zündfähige und giftige Gemische bildet, führen dazu, dass die Dichtheit gewährleistet sein muss. Bei Austritt kommt es zu einer sehr unangenehmen Geruchsbildung.

Der Nachteil von Ammoniak als Kältemittel ist der hohe Isentropenexponent κ im Vergleich zu anderen verwendeten Kältemitteln ($\kappa_{NH_3}=1,31$, $\kappa_{R22}=1,18$, $\kappa_{R12}=1,14$), was zu hohen Verdichtungsendtemperaturen führt (vgl. Krug & Hainbach, 2010, S. 98 f.)

3.4 NH₃/H₂O als Arbeitsstoffpaarung

3.4.1 Betriebsverhalten

Wasser ist das am weitesten verbreitete und billigste Lösungsmittel und besitzt keinerlei Gefahrenpotential. Der Nachteil von Wasser ist die Tatsache, dass das Kältemittel in seiner Dampfphase nie als Reinstoff vorliegt und die mögliche Korrosionsanfälligkeit der verwendeten Materialien. Dabei kann es bei hohen Temperaturen unter Umständen auch zur Zersetzung des Kältemaschinenöls kommen (genauere Beschreibung zu diesem Thema siehe Kapitel 3.7). Um den ausgetriebenen wasserhaltigen NH₃-Dampf auf hohe Reinheit zu bringen, ist laut Nibergall (1954) zusätzlich eine Rektifikation des Kältemitteldampfes notwendig.

3.4.2 Stoffwerte von NH₃/H₂O

Das Zweistoffgemisch NH₃/H₂O ist neben H₂O/LiBr das am besten erforschte und am häufigsten eingesetzte Arbeitsstoffgemisch in Absorptionswärmepumpen bzw. Absorptionskältemaschinen.

In EES (Engineering Equation Solver) sind Datenbanken für das Gemisch Ammoniak/Wasser für den unterkühlten, gesättigten und überhitzten Zustand vorhanden. Durch Eingabe von drei Zustandsgrößen können alle anderen Zustandsgrößen ermittelt werden (Temperatur T , Druck p , Ammoniakkonzentration x , spezifische Enthalpie h , spezifische Entropie s , spezifische innere

Energie u , spezifisches Volumen v , Dampfgehalt q). Eine weitere, in EES erstellte Datenbank für zusätzliche Stoffeigenschaften basiert auf den von „Conde Engineering“ (2006) gewonnenen Daten. Diese beziehen sich auf den Sättigungszustand. Aus diesem Grund müssen nur Druck und Temperatur vorgegeben werden, um die anderen Zustandsgrößen berechnen zu können (Temperatur t , Druck p , Dichte ρ , dynamische Viskosität η , spezifische Wärmekapazität c_p , Wärmeleitfähigkeit λ , molare Masse M , Oberflächenspannung σ , Diffusionskoeffizient D , kritische Temperatur T_{kr} , kritischer Druck p_{kr}). Das Programm gibt sowohl die Werte für die flüssige als auch für die gasförmige Phase an. Nach Rücksprache mit Conde Engineering wurden die Werte für die Dichte der Gasphase im Rahmen dieser Arbeit nicht verwendet. Diese weisen erhebliche Differenzen zu den in EES verwendeten Werten auf. Für eine genaue Beschreibung der Berechnung wird auf die entsprechende Literatur verwiesen (vgl. Conde-Petit, 2006).

Das in Abbildung 3-2 zu sehende $\log(p)$ - $(-1/T)$ -Diagramm für Ammoniak/Wasser wurde aus den Zustandsgleichungen gemäß Conde Engineering (2006) erstellt. Neben der gesättigten flüssigen Phase können durch die strichlierten Linien auch die Eigenschaften der gesättigten gasförmigen Phase abgelesen werden. Will man z.B. einen Kältemitteldampf mit einer Reinheit von 99% erreichen, muss bei einem Druck von 2 bar der Dampf auf etwa 30°C abgekühlt werden.

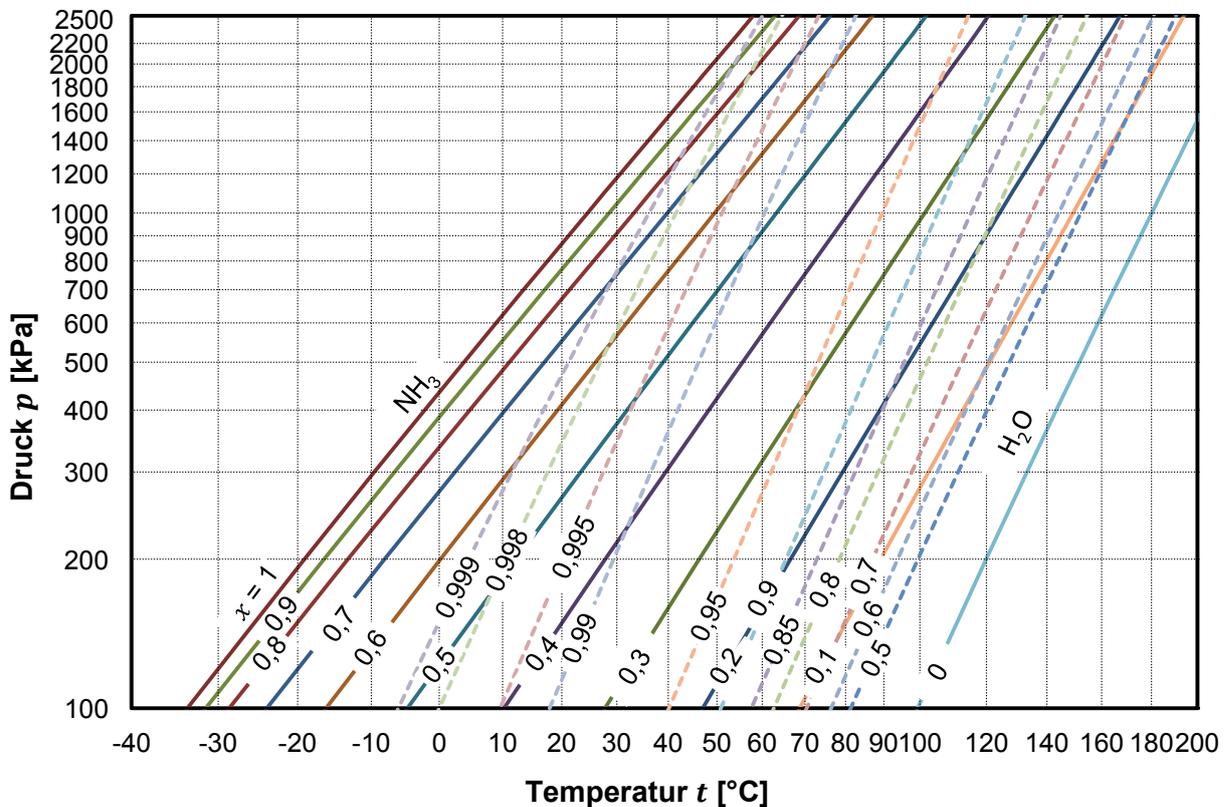


Abbildung 3-2: $\log(p)$ - $(-1/T)$ -Diagramm für Ammoniak/Wasser (durchgezogene Linie: gesättigte Flüssigkeit, strichlierte Linie: gesättigter Dampf)

Der Druckbereich im Diagramm reicht vom atmosphärischen Druck (1 bar) bis zu 25 bar und zeigt somit den für diesen Anwendungsfall interessanten Bereich. Ein Unterdruck würde erhöhte Anforderungen an die Dichtheit stellen. Dieses Problem stellt sich z.B. bei Wasser/Lithiumbromid-Anlagen. Nach oben hin ist man durch Vorgaben des Kompressor-Herstellers begrenzt.

Kompressions/Absorptions-Wärmepumpen mit $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ als Arbeitsstoffgemisch werden von der norwegischen Firma „Hybrid Energy“ bereits für industrielle Zwecke angeboten.

3.5 $\text{NH}_3/\text{LiNO}_3$ als Arbeitsstoffpaarung

3.5.1 LiNO_3 als Lösungsmittel

Lithiumnitrat (LiNO_3) ist ein hygroskopisches Lithiumsalz. Dieses besitzt demnach die Eigenschaft, Feuchtigkeit aus der Umgebung zu binden und ist bei Raumtemperatur ein Feststoff. LiNO_3 bildet farblose, trigonale, wasserlösliche Kristalle, welche in Wasser, Ammoniak und Alkohol sehr gut löslich sind. Eine Zersetzung tritt erst bei Temperaturen über 600°C auf (vgl. Holleman et al., 2007)

LiNO_3 ist nicht brennbar, jedoch durch die Abgabe von Sauerstoff brandfördernd. Dadurch besteht die Gefahr, dass sich giftige Dämpfe, nämlich Oxide des Stickstoffes, sogenannte nitrose Gase, bilden. Bei den Löschmittel sind keine Beschränkungen vorhanden. Wenn LiNO_3 in die Augen oder auf die Haut gelangt, führt dies zu einer reizenden Wirkung und kann zu Bewusstlosigkeit, Durchfall, Übelkeit, Erbrechen, Magen- und Darmstörungen und Kollaps führen (vgl. Merk, 2010).

Im Gegensatz zu $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ benötigt man keine Rektifikation, da in der Dampfphase immer reines Ammoniak vorliegt. Daher sollte es im Kompressor mit dem verwendeten Kältemaschinenöl auch zu keinen Problemen kommen.

Ein erhöhtes Gefahrenpotential weist LiNO_3 bei hohen LiNO_3 -Konzentrationen und tiefen Drücken auf, wenn es zu einem Auskristallisieren des Salzes kommt. Diese Kristallisation findet laut Scholl und Goedecke (2011, S. 2) statt, wenn eine Übersättigung der Lösung auftritt, also wenn eine Lösung keinen weiteren Stoff in sich mehr lösen kann, da der eigentliche Gleichgewichtszustand schon erreicht ist. Beim Prozess der Abkühlung ändert sich nicht die Menge des gelösten Stoffes, jedoch verschiebt sich der Gleichgewichtszustand mit absinkender Temperatur. Die kristalline Substanz besitzt bestimmte physikalische und chemische

Eigenschaften, die sich stark von denen der Salzlösung unterscheiden. Ein Auftreten von Kristallisation würde zu erheblichen Problemen führen.

Die Verwendung von bestimmten Kohlenstoff- und nichtrostenden Stählen hinsichtlich des Korrosionsverhaltens stellt für Temperaturen zwischen 50 und 150°C und Konzentration von 23 bis 53% laut Heard et al. (2003) kein Problem dar.

3.5.2 Stoffwerte von $\text{NH}_3/\text{LiNO}_3$

Im Jahre 1984 veröffentlichte Ferreira physikalische Eigenschaften des Zweistoffgemisches $\text{NH}_3/\text{LiNO}_3$. Er griff dabei auf frühere Forschungsberichte zurück und stellte Zustandsgleichungen für folgende Eigenschaften auf:

- Kristallisationsgrenze $x_{KRIS} = f(x, T)$ (Gl. 9-1 bis Gl. 9-10)
- Sättigungsdruck $p_{sat} = f(x, T)$ (Gl. 9-11)
- Dichte $\rho = f(x, T)$ (Gl. 9-12)
- dynamische Viskosität $\eta = f(x, T)$ (Gl. 9-13)
- thermische Leitfähigkeit $\lambda = f(x, T)$ (Gl. 9-14)
- spezifische Wärmekapazität $c_p = f(x, T)$ (Gl. 9-15)
- Flüssigkeitsenthalpie $h = f(x, T)$ (Gl. 9-16 und Gl. 9-17)

Libotean et al. (2007) haben in ihrer Arbeit ebenfalls Ergebnisse bereits vorhandener Forschungsberichte zusammengefasst und erstellten anhand eigener Messungen neue Zustandsgleichungen. Im Temperaturbereich zwischen 20 und 80°C und für NH_3 -Konzentrationen von 35 bis 65 Ma% wurden Zustandsgleichungen folgender Eigenschaften in dieser Arbeit veröffentlicht:

- Sättigungsdruck $p_{sat} = f(x, T)$ (Gl. 9-18)
- Dichte $\rho = f(x, T)$ (Gl. 9-19)
- dynamische Viskosität $\eta = f(x, T)$ (Gl. 9-20)
- spezifische Wärmekapazität $c_p = f(x, T)$ (Gl. 9-21)

Zwischen diesen Arbeiten kommt es vor allem bei der dynamischen Viskosität und der spezifischen Wärmekapazität zu erheblichen Abweichungen. Für die Flüssigkeitsenthalpie wurde im Rahmen dieser Arbeit der Ansatz von Ferreira (1984) erweitert indem über die, von Libotean et al. (2007) berechnete, spezifische Wärmekapazität integriert wurde (Gl. 9-22 und Gl. 9-23). Da die Arbeit von Libotean et al. (2007) aktueller ist und die Zustandsgleichungen auf den in der Arbeit vorgestellten Messwerten beruhen, wurden die Zustandsgleichungen dieses Forschungsberichts vorrangig im Rahmen dieser Arbeit verwendet. Alle verwendeten Gleichungen für das Arbeitsstoffgemisch sind dem Anhang (Kapitel 9.2.1) zu entnehmen.

Mit der Zustandsgleichung, der Dampfdruckkurve und der Kristallisationsgrenze konnte ein $\log(p)$ - $(-1/T)$ -Diagramm der flüssigen Phase erstellt werden (Abbildung 3-3).

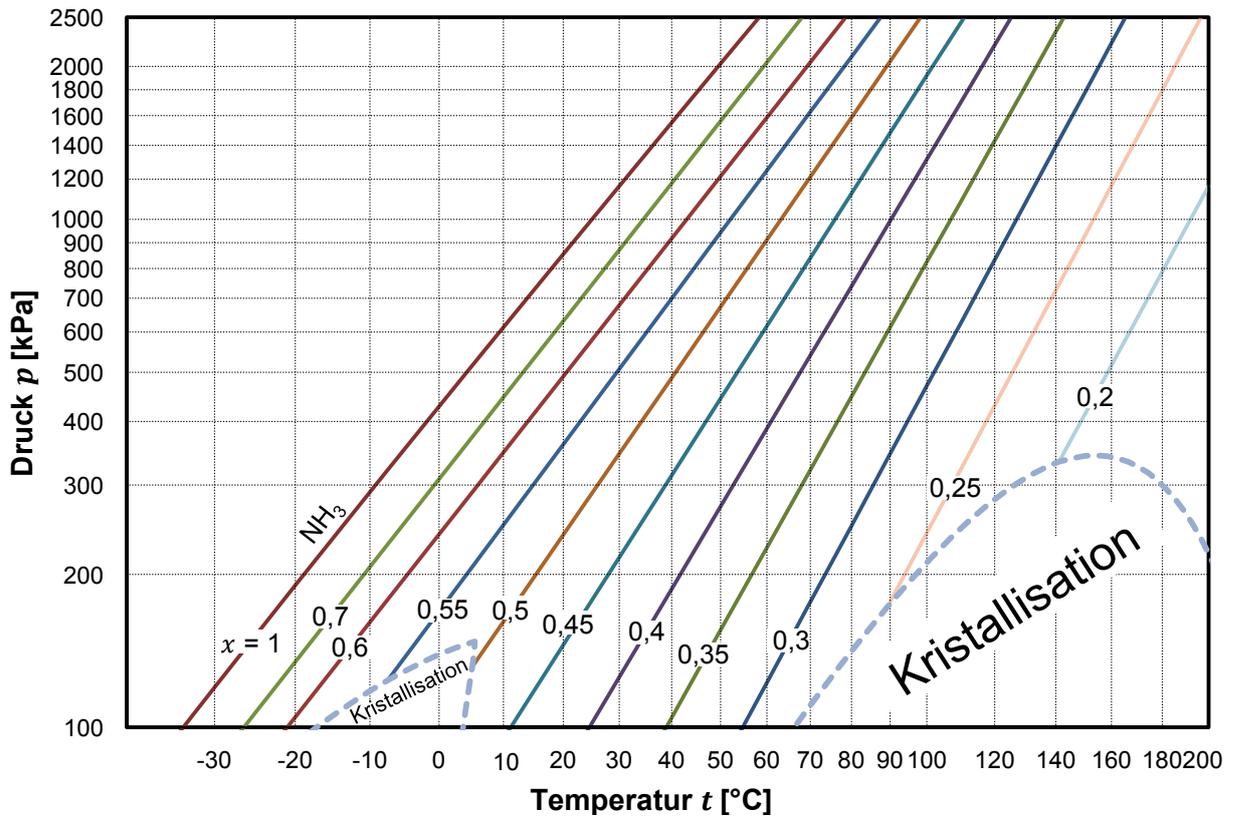


Abbildung 3-3: $\log(p)$ - $(-1/T)$ -Diagramm für Ammoniak/Lithiumnitrat

Zu sehen ist der mögliche Arbeitsbereich, welcher durch das Kristallisationsgebiet begrenzt wird. Dabei gibt es bei Überdruck zwei Bereiche in denen Kristallisation stattfindet. Der erste Kristallisationsbereich reicht von 48 bis 58 NH_3 -Ma% und bis zu einem rechnerischen Druck von etwa 1,5 bar. Der zweite Kristallisationsbereich liegt bei Konzentrationen unter 28 NH_3 -Ma% und reicht bis zu einem Druck von etwa 3,5 bar. Um einen kontinuierlichen Betrieb gewährleisten zu können, muss sichergestellt werden, dass die Lösung in keinem Bereich der Anlage in einen der Kristallisationszonen kommt. Kristallisationsgefahr besteht im Niederdruckbereich und hier vor allem im Strang der armen Lösung vom Desorber zur Lösungspumpe. Kommt es zu einer Abschaltung der Anlage, sind auch andere Konzentrationen gefährlich, da bei sinkender Temperatur und annähernd gleichbleibenden Konzentrationen es möglich ist, dass ein Unterdruck entsteht (vgl. dazu Kapitel 3.5.3).

3.5.3 Mögliche Kristallisationsprobleme

Die folgenden zwei Punkte gelten für $\text{NH}_3/\text{LiNO}_3$, sind aber auch für das Arbeitsstoffgemisch NH_3/NaSCN zu beachten.

a) Befüllen der Anlage

Vor Inbetriebnahme der Anlage, wenn die Konzentrationen der reichen und armen Lösung und das Füllvolumen grob festgelegt wurden, kann durch eine Massenbilanz die Konzentration der einzufüllenden Lösung berechnet werden. Ist die berechnete Konzentration der gesamten Lösung z.B. 55%, dann ist aus dem $\log(p)$ - $(-1/T)$ -Diagramm bei einer Umgebungstemperatur von 20°C die Befüllung der gewünschten Menge mit gesättigter flüssiger Lösung bei 3,8 bar abzulesen. Schon beim Einfüllen kann es zu Kristallisationserscheinungen kommen. Es ist nicht ausgeschlossen, dass Bereiche der Anlage vorgeheizt werden müssen, um die Anlage befüllen zu können.

b) Abschalten der Anlage

Wenn es zu einem Abschalten der Anlage kommt, muss sichergestellt werden, dass die Lösungen aufgrund des Absinkens der Temperatur und des Druckes nicht kristallisieren oder sich ein Unterdruck bildet. Die Konzentration und Drücke können durch das Einbauen von Magnetventilen zunächst konstant gehalten werden. Diese verhindern, dass es zu einem Stoffaustausch der Hoch- und Niederdruckseite kommt. Durch das Absinken der Temperatur würde sich aufgrund der Zunahme des gelösten Ammoniaks der Druck ändern. Hat z.B. die gesättigte Lösung zunächst einen Druck von 4 bar und eine Konzentration von 25%, folglich eine Temperatur von etwa 117°C , dann würde die Lösung bei angenommener konstanter Konzentration (keine Stoffdaten für unterkühlten Zustand vorhanden) entlang der 25%-Geraden abkühlen. Kühlt nun die Lösung aufgrund der Wärmeverluste an die Umgebung ab, ändert sich dessen Temperatur und demzufolge nach der Dampfdruck. Fällt der Druck unter 1,8 bar bzw. sinkt die Temperatur unter 90°C , kommt es zur Kristallisation. Würde die Temperatur auf 20°C (Umgebungstemperatur) absinken, so hätte gemäß dem $\log(p)$ - $(-1/T)$ -Diagramm die Lösung theoretisch einen Druck von 0,1 bar und würde deutlich im Unterdruckbereich liegen. Aufgrund dessen müsste eine Begleitheizung vorgesehen werden, welche die Temperatur der Lösung auf zumindest 90°C halten könnte. Welcher Zustand sich wirklich bei einer Abschaltung einstellt, wird sich erst bei einer Versuchsanlage zeigen, da erstens bei dieser Betrachtung immer vom gesättigten Zustand ausgegangen wurde und die Betriebsbedingungen maßgeblich sind.

Für das Verhalten im Betrieb sind nur die Kristallisationsbereiche im Überdruckbereich wichtig. Bei $\text{NH}_3/\text{LiNO}_3$ kann ein Betrieb im Kristallisationsbereich aufgrund von Druck und Temperatur im Desorber bei der hier verfolgten Anwendung ausgeschlossen werden. Auch bei Abschaltung

würde aufgrund der geringen Kristallisationstemperatur von ca. 10°C wahrscheinlich keine Kristallisation stattfinden. Ein Erreichen des rechten Kristallisationsbereiches ist zwar möglich, jedoch aufgrund der dazu notwendigen, sehr hohen Austreiber-Temperaturen im Desorber eher unwahrscheinlich. Folglich sind bei $\text{NH}_3/\text{LiNO}_3$ aufgrund dieser Tatsachen keine Probleme mit der Kristallisation zu erwarten.

3.6 NH_3/NaSCN als Arbeitsstoffpaarung

3.6.1 NaSCN als Lösungsmittel

Laut Rooyen und Boeyens (1975) ist Natriumthiocyanat (NaSCN) wie LiNO_3 ein hygroskopisches, farbloses Salz mit orthorhombischen Kristallen, welches bei Raumtemperatur fest ist. Auch NaSCN ist in Wasser und Ammoniak löslich und eine thermische Zersetzung tritt laut Kramer et al. erst bei Temperaturen über 368°C auf.

NaSCN ist nicht brennbar, allerdings können gefährliche Brandgase (wie z.B. Cyanwasserstoff und Schwefeloxide) oder Dämpfe entstehen. Verschlucken, Hautkontakt oder das Einatmen ist gesundheitsschädlich. Zudem bildet NaSCN bei Kontakt mit Säuren sehr giftige Gase. (vgl. AppliChem, 2006)

3.6.2 Stoffwerte von NH_3/NaSCN

Ferreira (1984) hat zusätzlich zu $\text{NH}_3/\text{LiNO}_3$ auch Forschungsergebnisse zu diesem Arbeitstoffgemisch in seiner Arbeit zusammengefasst. Er veröffentlichte Zustandsgleichungen für folgende Eigenschaften:

- Kristallisationsgrenze $x_{KRIS} = f(x, T)$ (Gl. 9-24 bis Gl. 9-28)
- Sättigungsdruck $p_{sat} = f(x, T)$ (Gl. 9-29)
- Dichte $\rho = f(x, T)$ (Gl. 9-30)
- dynamische Viskosität $\eta = f(x, T)$ (Gl. 9-31)
- thermische Leitfähigkeit $\lambda = f(x, T)$ (Gl. 9-32)
- spezifische Wärmekapazität $c_p = f(x, T)$ (Gl. 9-33)
- Flüssigkeitsenthalpie $h = f(x, T)$ (Gl. 9-34)

Eine aktuellere Arbeit wurde von Chaudhari et al. (2011) veröffentlicht. Dabei wurde experimentell das Verhalten dieses Arbeitsstoffgemisches untersucht und Zustandsgleichungen für folgende Eigenschaften ermittelt:

- Sättigungsdruck $p_{sat} = f(x, T)$ (Gl. 9-35)
- Dichte $\rho = f(x, T)$ (Gl. 9-36)
- dynamische Viskosität $\eta = f(x, T)$ (Gl. 9-37)
- spezifische Wärmekapazität $c_p = f(x, T)$ (Gl. 9-38)

Aufgrund der Aktualität dieser Arbeit und der Veröffentlichung der Ergebnisse auf experimenteller Basis wurden diese Zustandsgleichungen zur Berechnung bevorzugt verwendet.

Von Linghui und Junjie (2009) wurde eine Zustandsgleichung für die Flüssigkeitsenthalpie auf Basis der Daten von Ferreira (1984) veröffentlicht.

- Flüssigkeitsenthalpie $h = f(x, T)$ (Gl. 9-40)

Alle verwendeten Zustandsgleichungen dieses Arbeitsstoffgemisches sind dem Anhang (Kapitel 9.2.2) zu entnehmen.

Mit der Zustandsgleichung der Dampfdruckkurve und der Kristallisationsgrenze konnte ein $\log(p)$ - $(-1/T)$ -Diagramm erstellt werden (siehe Abbildung 3-4). Aus diesem Diagramm ist ersichtlich das bei Konzentration unter ca. 36 NH₃-Ma% die Kristallisation bei atmosphärischen Druck beginnt und bereits bei 30 NH₃-Ma% über den beinahe gesamten Druckbereich die Kristallisationsgrenze überschritten wird. Diese Tatsache führt zu einer größeren Einschränkung im Betrieb als es bei NH₃/LiNO₃ der Fall ist, vor allem im Desorber bei niedrigen Drücken und hohen Wärmequellentemperaturen.

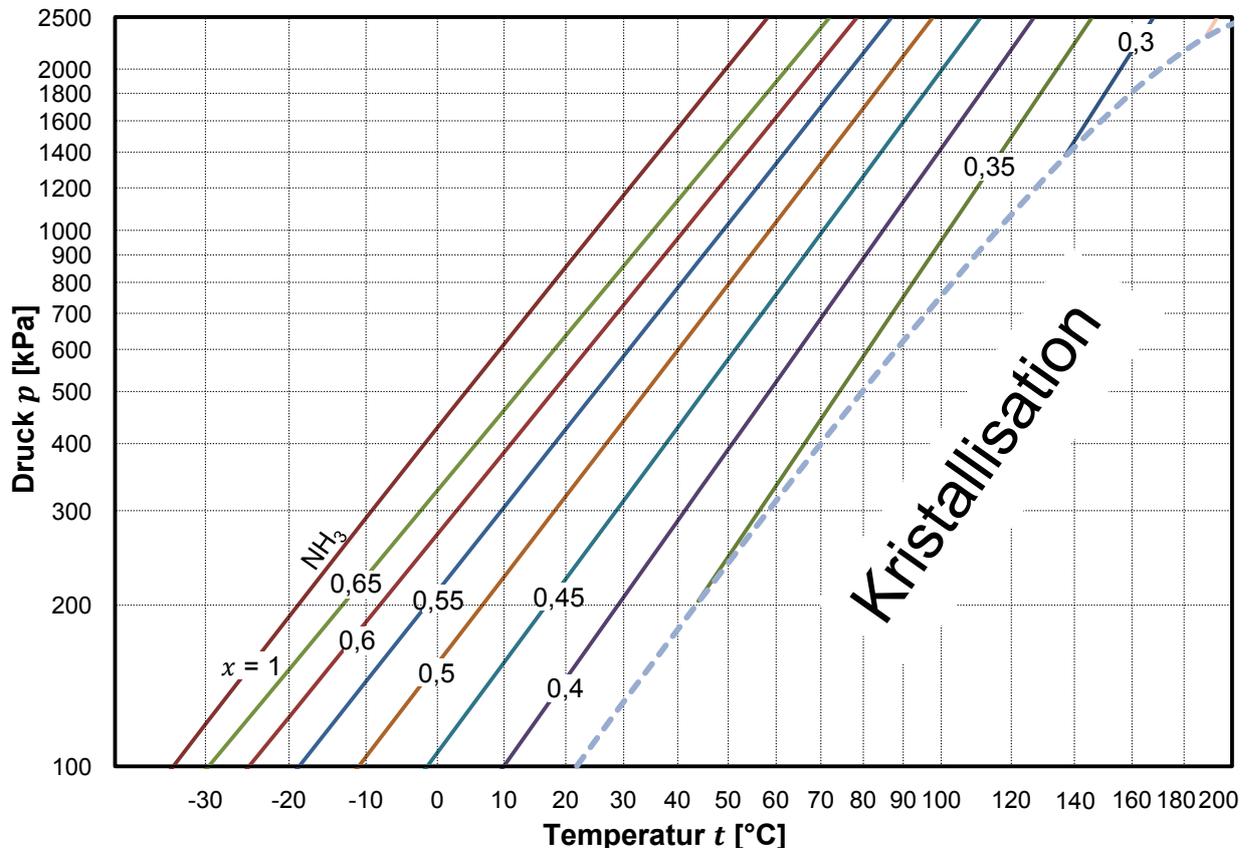


Abbildung 3-4: $\log(p)$ - $(-1/T)$ -Diagramm für Ammoniak/Natriumthiocyanat

Einflüsse, die bei der Inbetriebnahme bzw. bei der Abschaltung einer NH_3/NaSCN -Kompressions/Absorptions-Wärmepumpe zu beachten wären, sind in Kapitel 3.5.3 analog für $\text{NH}_3/\text{LiNO}_3$ angewandt.

3.7 Ölmanagement

Öle welche in Wärmepumpen eingesetzt werden, nehmen unter den Schmierstoffen eine besondere Stellung ein. Die Lebensdauer, von Kältemittelverdichtern hängt im hohen Maße von der Qualität des Schmieröls ab. Die Wechselwirkung mit anderen Stoffen, das ist bei einer Kompressions/Absorptions-Wärmepumpe vor allem das verwendete Kälte- und Lösungsmittel, stellt im Kreislauf ganz spezifische Anforderungen an das Kältemittel. Die Hauptaufgabe des Öls liegt in der Sicherstellung einer ausreichenden Schmierung aller beweglichen Triebwerksteile des Kältemittelverdichters. Darüber hinaus wird das Öl dazu verwendet, die Wärme von den heißen Bauteilen abzuführen (vgl. Krug & Hainbach, 2010, S. 115).

In Abhängigkeit der Bauart des Verdichters, der Effizienz der Ölabscheider, der Konzeption der Wärmepumpe, der Betriebsparameter sowie der Kältemittel- und Ölauswahl sind unterschiedliche Mengen an Maschinenöl in der Anlage vorhanden. Dabei ist der im Umlauf befindliche Ölgehalt im Kreislauf meist kleiner als 1 %, doch kann dieser auch bis zu 5 % betragen. Um bei Kompressionswärmepumpen die Ölzirkulation und die Rückführung des Öls aus dem „kalten Teil“ der Anlage gewährleisten zu können, werden in der Regel Maschinenöle mit ausreichend guter Mischbarkeit mit dem jeweiligen Kältemittel eingesetzt (vgl. Krug & Hainbach, 2010, S. 116).

Zur NH_3 -Verdichtung wird im Rahmen dieser Arbeit ein ölgeschmierter Hubkolbenkompressor der Baureihe 7-DLC-1.5 bis 46L-DLD-13 von Frigopol angenommen (siehe Abbildung 3-5). Dieser ist für den Einsatz von Ammoniak (R717) und für das azeotrope Gemisch R723 (bestehend aus 60 Ma% Ammoniak und 40 Ma% Dimethylether) als Kältemittel geeignet (vgl. Frigopol, 2012).



Abbildung 3-5: NH₃-Hubkolbenkompressor der Fa. Frigopol (vgl. <http://www.frigopol.com>, 3.10.2012)

Da dieser Kompressor ölgeschmiert ist, wird sich immer eine Teilmenge an Öl im Kreislauf befinden. Um die Ölmenge im Kompressor möglichst konstant halten zu können, muss ein Ölabscheider (nach dem Heißdampfkühler) vorgesehen werden. Bei der Anwesenheit von Wasser im Kältemittel, wie dies bei NH₃/H₂O der Fall ist, kann ein weiteres Problem auftreten: Die Kombination aus Wasser und Öl führt bei hohen Temperaturen möglicherweise zum Hydrocracking. Dabei kommt es zu einer Zersetzung des Öls, welches seine Schmierwirkung verliert. Aus diesem Grund ist bei der Stoffpaarung NH₃/H₂O ein möglichst geringer Wasserdampfanteil im Kältemittel anzustreben.

Zusätzlich zu der Maßnahme, den Wassergehalt möglichst gering zu halten, kann durch Einsetzen einer qualitativ höherwertigen Ölart dieses Problem gelöst werden. Frigopol empfiehlt bei Verwendung von NH₃ auf Grundlage von durchgeführten Langzeitversuchen eine Werksfüllung mit MOBIL SHC 226 (vgl. Frigopol, 2012). Laut Mobil (2012) ist dieses Öl ein vollsynthetischer Hochleistungsschmierstoff, das speziell für den Einsatz in Kompressoren für Wärmepumpen entwickelt wurde. Die Viskosität von Industrieschmierstoffen ist nach DIN 51519 genormt und wird für dieses Öl mit dem Wert „VG 68“ angegeben. Dies entspricht einer kinematischen Viskosität von 68 mm²/s bei einer Temperatur von 40°C (vgl. KOBOLD Messring, 2012).

Ein wichtiges Maß für die chemische Stabilität von Kältemaschinenölen ist die Wasseraufnahmefähigkeit (Hygroskopie). Um die chemische Stabilität des Öles gewährleisten zu können, muss der Wassergehalt in der Anlage limitiert werden. Kältemaschinenöle mit erhöhtem Wassergehalt sind zu wechseln. In Abbildung 3-6 wird die Hygroskopie verschiedener Kältemaschinenöle in einem Diagramm gegenübergestellt. Dabei wurden die Öle bei konstanter Temperatur und konstanter relativer Luftfeuchte gelagert und der Anstieg der Feuchte im Kältemaschinenöl ausgehend vom Frischölwert gemessen. MOBIL SHC 226 ist, wie das von der Fa. Fuchs angebotene PAO ISO VG 68, auf PAO-Basis (Polyalphaolefin) aufgebaut und somit mit diesem vergleichbar. Dabei zeigt dieses Maschinenöl keinen signifikanten Anstieg des Wassergehalts. Die Verwendbarkeit dieses Kältemaschinenöls (MOBIL SHC 226) für die verschiedenen Arbeitsstoffgemische muss durch den Kompressor-Hersteller genehmigt werden.

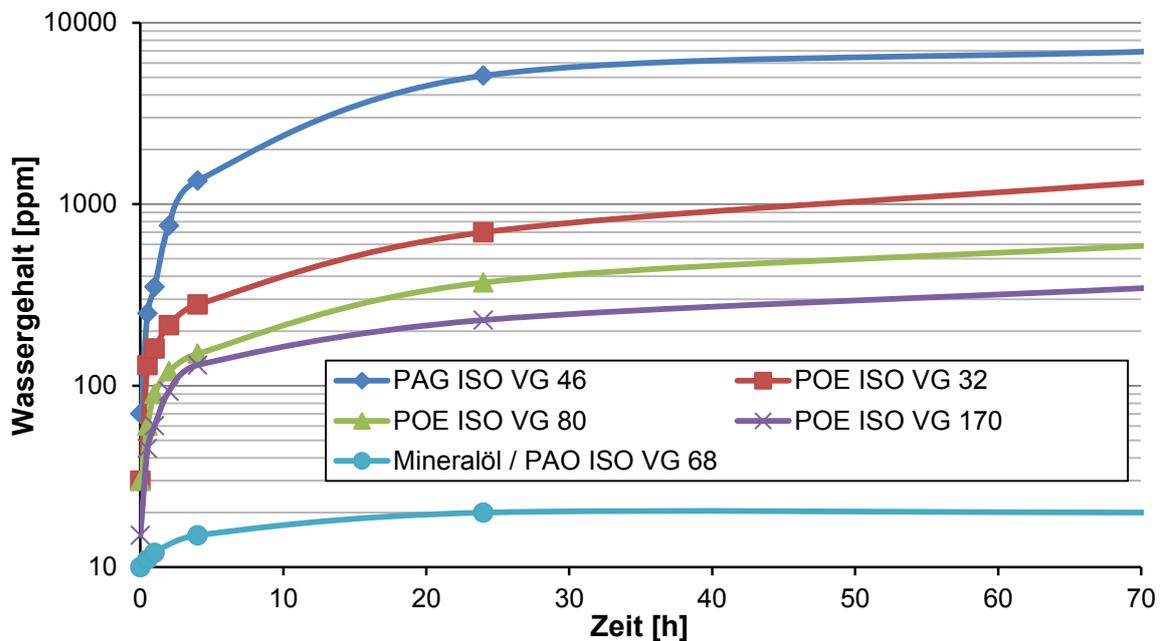


Abbildung 3-6: Wasseraufnahmefähigkeit (Hygroskopie) von Kältemaschinenölen (Fuchs Europe Schmierstoffe GmbH, 2010)

4 SIMULATION

Mittels Simulationsrechnungen soll das grundlegende Betriebsverhalten von verschiedenen Arbeitsstoffgemischen untersucht werden. Simulationen der Kompressions/Absorptions-Wärmepumpe wurden in Aspen Plus[®] und EES (2012) (Engineering Equation Solver) durchgeführt. Die Ergebnisse aus den zwei unterschiedlichen Simulationsprogrammen ermöglichten einen Vergleich und führen aufgrund dieser gegenseitigen Kontrolle zu mehr „Sicherheit“. In diesem Kapitel erfolgt zunächst die Beschreibung der Vorgangsweise bei der Simulation in Aspen Plus[®], anschließend für EES.

4.1 Simulation in Aspen Plus[®]

Für die thermodynamischen Simulationen wurde im Rahmen dieser Arbeit die Simulationssoftware Aspen Plus[®] verwendet. Es ist ein Softwaretool zur Prozessmodellierung, das vor allem in den Zweigen Chemie, Metall, Mineralien und in der Kohlekraftwerksbranche eingesetzt wird und zur Simulation von Absorptionswärmepumpen geeignet ist (vgl. <http://www.aspentech.com>, 4.10.2012).

4.1.1 NH₃/H₂O

Beruhend auf Erfahrungswerten am Institut für Wärmetechnik bietet für das Arbeitsstoffgemisch NH₃/H₂O die kubische Zustandsgleich nach Peng-Robinson die beste Annäherung. Vergleiche dazu Kapitel 3.1.2.

Eine Grundschialtung mit NH₃/H₂O als Arbeitsstoffpaarung wurde erstellt und ist in Abbildung 4-1 dargestellt. Eine zweistufige Verdichtung mit Zwischenkühlung wurde vorgesehen. Mit gleichen Druckverhältnissen und isentropen Wirkungsgraden der Verdichter und der Einstellung der Zwischenkühlung wurden am ND- und HD-Verdichter gleiche Eintrittstemperaturen und somit ähnliche Verdichtungsendtemperaturen angestrebt. Da ein Abkühlen auf die gewünschte Temperatur nicht ausschließlich mit der armen Lösung nach der Pumpe möglich war, wurde zusätzlich der Wasserstrom nach dem Desorber genutzt um das Kältemittel in einem weiteren Zwischenkühler abzukühlen.

Für die Simulation war es notwendig den Kreislauf zu öffnen und den Lösungszustand an dieser Stelle festzulegen. Am Austritt aus dem Absorber wurde ein gesättigter Zustand der Lösung angenommen (Dampfzahl q ist Null). Mit Vorgabe des Drucks und der Konzentration war der Zustand der Lösung an dieser Stelle eindeutig definiert.

4 Simulation

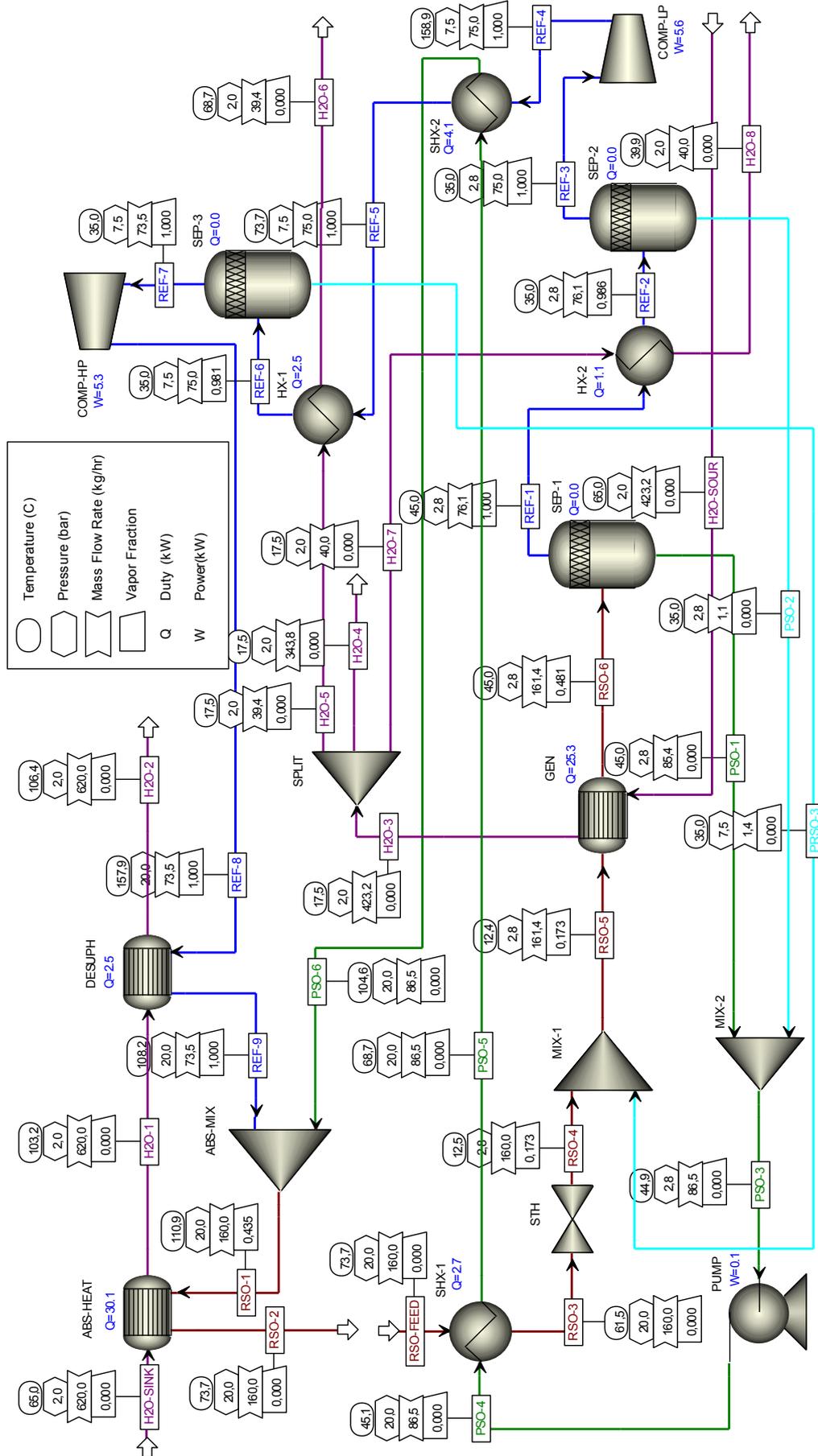


Abbildung 4-1: Grundschtung der NH₃/H₂O-Kompressions/Absorptions-Wärmepumpe in Aspen Plus®

Legende zu Abbildung 4-1:

ABS-HEAT Absorber (absorber)
COMP-HP..... HD-Kompressor (high pressure-compressor)
COMP-LP.....ND-Kompressor (low pressure-compressor)
DESUPH..... Heißdampfkühler (desuperheater)
GEN..... Generator (generator)
H2O-SINK..... Wärmesenke (heat sink)
H2O-SOUR... Wärmequelle (heat source)
HX.....Wärmetauscher (heat exchanger)
PSO.....arme Lösung (poor solution)
PUMP Lösungspumpe (solution pump)
REF..... Kältemittel (refrigerant)
RSO..... reiche Lösung (rich solution)
SEP..... Separator (Flüssigkeits-/Kondensatabscheider) (separator)
SHX..... Lösungswärmetauscher (solution heat exchanger)

Folgende Annahmen wurden bei der Grundschtaltung für $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ getroffen:

- minimale Temperaturdifferenz aller Wärmetauscher: 5K
- Wärmesenken-Eintrittstemperatur: 65°C
- Wärmequellen-Eintrittstemperatur: 65°C
- Rektifikationskühlung $\rightarrow x_{\text{NH}_3}$ in der Dampfphase über 0,99
- Verdichter
 - gleiches Druckverhältnis jeder Verdichtungsstufe
 - gleiche Eintrittstemperaturen
 - isentroper Wirkungsgrad (η_{is}): 0,6
 - mechanischer Wirkungsgrad (η_m): 1
 - maximaler Volumenstrom von 46 m³/h am Eintritt in den ND-Verdichter
- Pumpe
 - Pumpenwirkungsgrad (η_p): 0,8

Auf eine genauere Beschreibung dieses Kreislaufes wird auf Abbildung 4-16 verwiesen.

4.1.2 $\text{NH}_3/\text{LiNO}_3$

Beim Zweistoffgemisch $\text{NH}_3/\text{LiNO}_3$ musste zunächst festgelegt werden, welche thermische Zustandsgleichung die benötigten Stoffdaten liefern kann.

Libotean et al. (2007), die in ihrer Arbeit das Dreistoffgemisch $\text{NH}_3/\text{LiNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ behandelten, mussten Parameter der Wechselwirkung zwischen den Reinstoffen finden. Für die Gemische

NH₃/H₂O und LiNO₃/H₂O waren diese in der Aspen Plus[®] Datenbank vorhanden. Für NH₃/LiNO₃ mussten diese Parameter aus den Messdaten des Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichtes ermittelt werden. Experimentell wurden deshalb Daten für Druck, Temperatur und Konzentration im Sättigungszustand gemessen. Um diese Parameter berechnen zu können, war eine Datenregression notwendig. Libotean et al. (2007) schlagen dafür das ELECNRTL-Modell (Elektrolyt-NRTL-Aktivitätskoeffizient-Modell) vor.

Gl. 4-1 und Gl. 4-2 zeigen die Modellgleichungen des ELECNRTL-Modells, mit der man die anpassbaren Parameter der Wechselwirkung τ_{12} und τ_{21} (Energieparameter) berechnen kann. Dabei kommt es zu einer leichten Veränderung der ursprünglichen Gleichungen (siehe Gl. 3-17 und Gl. 3-18). Nach einem Vorschlag von Mock et al. (1986) für Elektrolyte mit einem nichtwässrigen Lösungsmittel, wurde von Libotean et al. (2007) der anpassbare Parameter α_{12} aus Gl. 3-19 und Gl. 3-20 mit 0,1 angenommen.

$$\tau_{1,2} = C_{1,2} + \frac{D_{1,2}}{T} + E_{1,2} * \frac{T_{ref} - T}{T} + \ln\left(\frac{T}{T_{ref}}\right) \quad \text{Gl. 4-1}$$

$$\tau_{2,1} = C_{2,1} + \frac{D_{2,1}}{T} + E_{2,1} * \frac{T_{ref} - T}{T} + \ln\left(\frac{T}{T_{ref}}\right) \quad \text{Gl. 4-2}$$

In dieser Gleichung bezieht sich der Index 1 auf das Elektrolyt Li⁺NO₃⁻ und der Index 2 auf das NH₃-Molekül. Die Dissoziation des Lithiumnitrats muss in Aspen Plus[®] berücksichtigt werden (LiNO₃ → Li⁺ + NO₃⁻). *C*, *D* und *E* sind die einstellbaren Koeffizienten. In Libotean et al. (2007) wird die Referenztemperatur T_{ref} mit 293,15 K festgelegt. Die Temperaturen in Gl. 4-1 und Gl. 4-2 werden in Kelvin eingesetzt. Für die durchzuführende Regression sind C_{12} , C_{21} , D_{12} , D_{21} , E_{12} und E_{21} die einstellbaren und somit zu ermittelnden Koeffizienten. Um die Zielfunktion zu minimieren, wurde von den Autoren der Deming-Algorithmus durchgeführt. Die Koeffizienten, die bei der Regression von Libotean et al. (2007) ermittelt wurden, sind in Tabelle 4-1 angeführt.

Tabelle 4-1: Koeffizienten für Gl. 4-1 und Gl. 4-2 von Libotean et al. (2007) ermittelt ($T_{ref}=293,15\text{K}$)

C_{12}	$-2,143 * 10^1$	[-]
C_{21}	$-6,675 * 10^0$	[-]
D_{12}	$1,458 * 10^4$	[K]
D_{21}	$-9,219 * 10^2$	[K]
E_{12}	$3,379 * 10^2$	[-]
E_{21}	$1,194 * 10^1$	[-]

Aus den Parametern τ_{12} , τ_{21} und α_{12} kann Aspen Plus[®] durch Gl. 3-21 und Gl. 3-22 die Aktivitätskoeffizienten γ_1 und γ_2 berechnen.

Libotean et al. (2007) geben an, bei Vorgabe dieser Werte einen RMSD-Wert (Root-Mean-Square-Deviation) von 0,8 zu erreichen. Der RMSD-Wert, zu Deutsch „Wurzel der mittleren quadratischen Abweichung“, entspricht der Standardabweichung. Mit den von Libotean et al. (2007) berechneten Koeffizienten kam es im Rahmen dieser Arbeit jedoch zu großen Abweichungen bei der Regression des Sättigungsdrucks, wie in Abbildung 4-2 zu sehen ist. Dabei wurde das Verhalten bis zu Temperaturen von 150°C untersucht. Da Sättigungsdrücke über 30 bar in dem Kompressions/Absorptions-Wärmepumpenkreislauf nicht vorgesehen sind, ist dieser Bereich für die folgende Betrachtung weniger relevant. Zwar zeigt der Verlauf die richtige Tendenz, allerdings ist vor allem bei höheren Temperaturen bzw. Sättigungsdrücken der Fehler (in Bezug auf die Zustandsgleichung von Libotean et al. (2007), Messwerte waren nur bis 80°C vorhanden) groß.

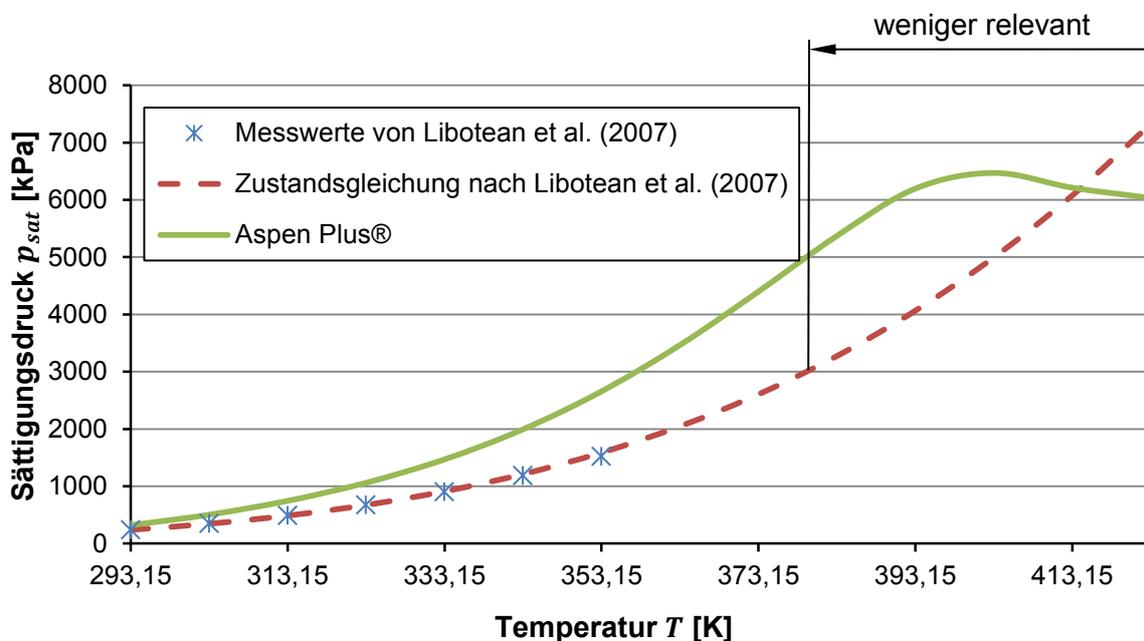


Abbildung 4-2: Sättigungsdruck bei $x=0,5$ in Abhängigkeit von der Temperatur (Messwerte und Zustandsgleichung nach Libotean et al. (2007) und Berechnung mit Aspen Plus®)

Als Grund dieser großen Abweichung wurde eine unterschiedliche Referenztemperatur T_{ref} in Gl. 4-1 und Gl. 4-2 angenommen. Während Libotean et al. (2007) diese Temperatur mit 293,15K annehmen, legt Aspen Plus® diese bei 298,15K fest. Aus diesem Grund war es nötig die Koeffizienten aus Gl. 4-1 und Gl. 4-2 neu zu ermitteln. Dies konnte mit der Solver-Funktion in Microsoft Excel gelöst werden. Es wurden die Parameter τ_{12} und τ_{21} mit den unterschiedlichen Referenztemperaturen über den Temperaturbereich von 20 bis 150°C berechnet. Mit der Solver-Funktion konnten die neuen Koeffizienten, mit denen die Abweichungen zwischen den Berechnungen minimiert werden, festgelegt werden. In Abbildung

4-3 sind die Abweichungen $\Delta\tau_{12}$ und $\Delta\tau_{21}$ zu den Werten von Libotean et al. (2007) nach Anpassung der Koeffizienten über den untersuchten Temperaturbereich zu sehen.

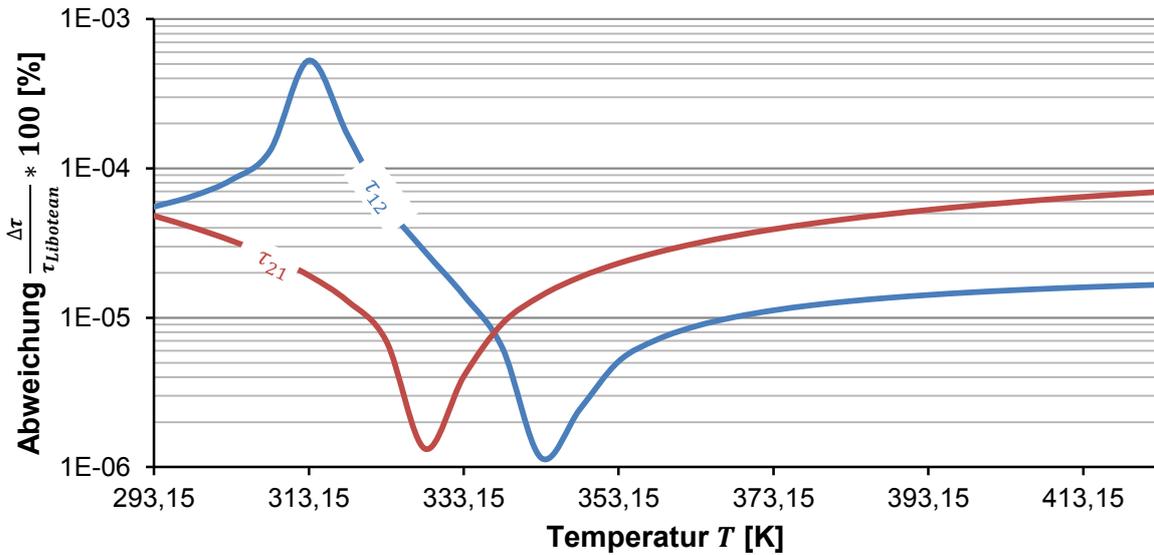


Abbildung 4-3: Abweichung der Parameter τ_{12} und τ_{21} bei unterschiedlichen Referenztemperaturen nach Anpassung der Koeffizienten

Die neu ermittelten Koeffizienten für Gl. 4-1 und Gl. 4-2 sind der Tabelle 4-2 zu entnehmen.

Tabelle 4-2: neu ermittelte Koeffizienten für Gl. 4-1 und Gl. 4-2 zur Berechnung der Energieparameter

C_{12}	$6,70397040 * 10^{-3}$	[-]
C_{21}	$-6,79760094 * 10^0$	[-]
D_{12}	$6,35419326 * 10^3$	[K]
D_{21}	$-9,40005325 * 10^2$	[K]
E_{12}	$3,89319881 * 10^2$	[-]
E_{21}	$1,18004485 * 10^1$	[-]

Nach Einsetzen der neuen Koeffizienten konnte beispielhaft für $x=0,5$, den in Abbildung 4-4 zu sehenden Verlauf des Sättigungsdruckes über der Temperatur ermittelt werden. Auch dieser wies noch erhebliche Abweichungen auf. Bei einer Temperatur von 60°C beträgt der Fehler z.B. 5 bar.

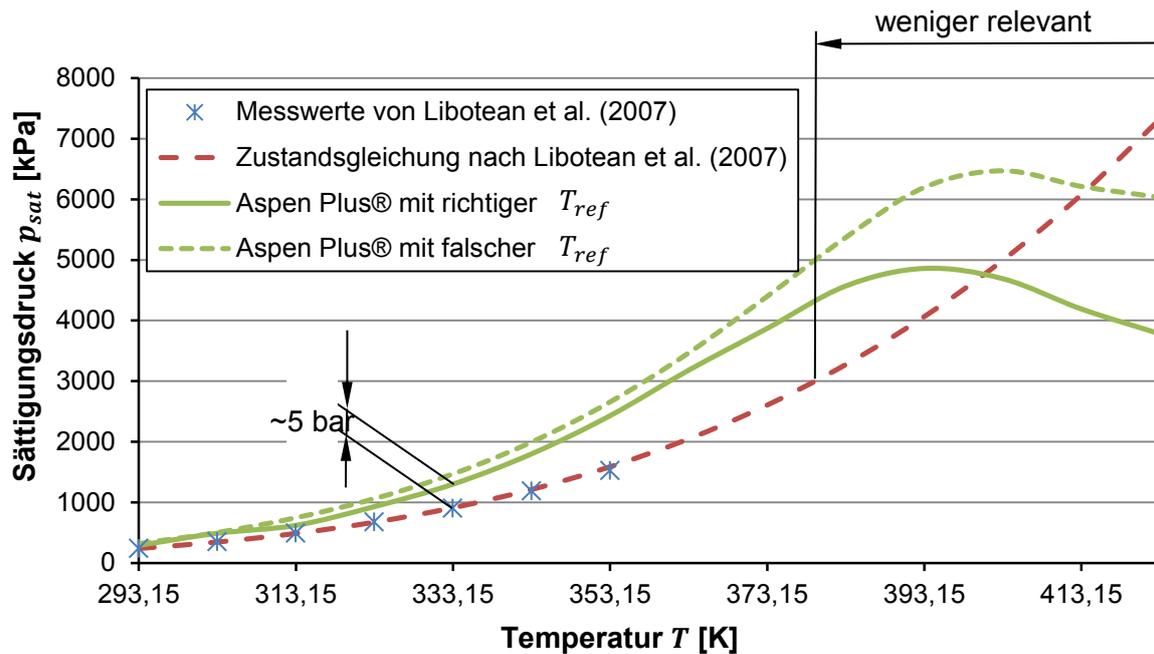


Abbildung 4-4: Sättigungsdruck bei $x=0,5$ in Abhängigkeit von der Temperatur (Messwerte und Zustandsgleichung nach Libotean et al. (2007) und Berechnung mit Aspen Plus® (unterschiedliche Referenztemperaturen))

Aufgrund dieser Tatsache musste davon ausgegangen werden, dass die zur Verfügung stehenden Daten fehlerhaft sind, weshalb eine eigene Regression an die Messwerte von Libotean et al. (2007) durchgeführt wurde. Bei der Regression wird wieder das von Libotean et al. (2007) vorgeschlagene ELECNRTL-Modell verwendet. Es hat sich gezeigt, dass durch Verwenden des pre-Release 8-Algorithmuses bessere Ergebnisse erzielt werden.

In Abbildung 4-5 sind die Ergebnisse der Regression für den Sättigungsdruck zu sehen. Eingezeichnet sind die Sättigungskurven für drei verschiedene Konzentrationen und die dazugehörigen Zustandsgleichungen nach Libotean et al. (2007). Die Regressionskurve passt sich diesen sehr genau an. Im Temperaturbereich über 80°C , in dem keine Messwerte vorhanden waren, kommt es vor allem bei geringen Ammoniakkonzentrationen zu erheblichen Abweichungen zur Zustandsgleichung nach Libotean et al. (2007). Aufgrund dieser Abweichungen muss davon ausgegangen werden, dass vor allem bei höheren Temperaturen bei den nachfolgenden Berechnungen Ungenauigkeiten auftreten. Da keine Messwerte über 80°C vorhanden sind, kann der Sättigungsdruck nicht genau bestimmt werden. Da die Zustandsgleichung nach Libotean et al. in diesem Temperaturbereich einen stabileren Kurvenverlauf aufweist (keine Änderung der Kurventendenz), wird eine Annäherung der Regressionskurve an diese Zustandsgleichung angestrebt.

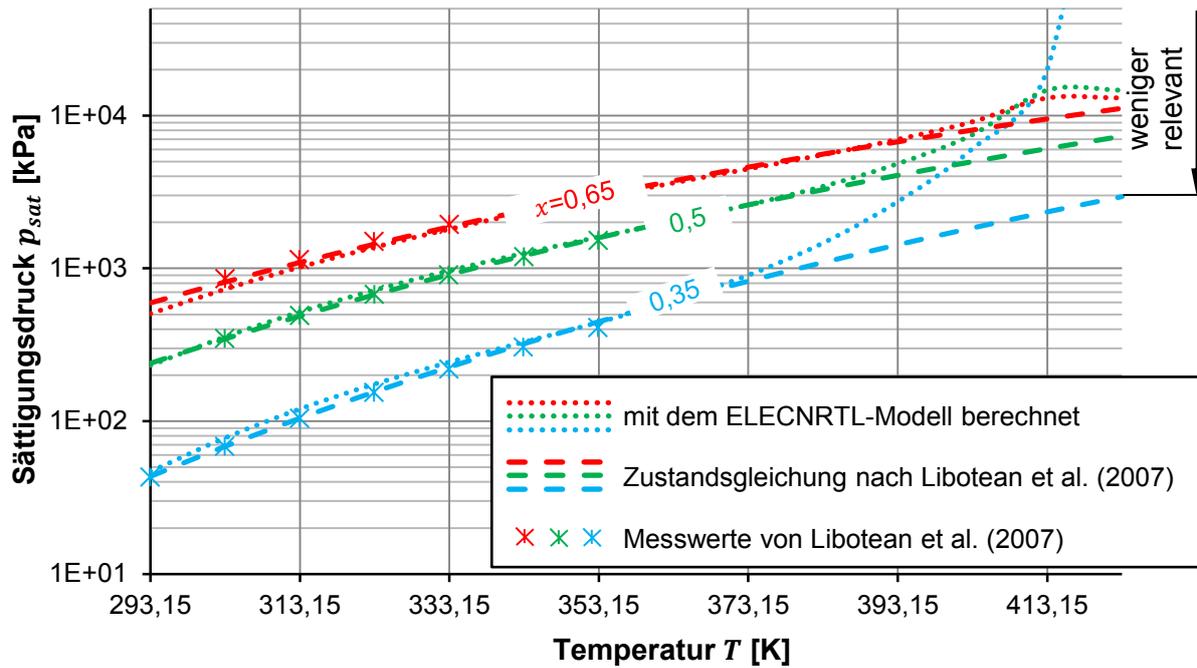


Abbildung 4-5: Regression des Sättigungsdruckes an die Messwerte von Libotean et al. (2007) mit dem ELECNRTL-Modell

Um einen Kreisprozess simulieren und Wärmeübergangszahlen bzw. –leistungen berechnen zu können, muss auch die Abhängigkeit der spezifischen Wärmekapazität c_p von Temperatur und Konzentration bekannt sein. Für die Regression der c_p -Werte wird in der Arbeit von Libotean et al. (2007) kein Ansatz vorgestellt. Mangels Vorgabe, welches Modell verwendet werden soll, wurden verschiedene Verfahren auf ihre Anwendbarkeit getestet. Das Peng-Robinson-Verfahren zeigte hier die geringsten Abweichungen von den Messwerten. Nach Eingabe der c_p -Messwerte, welche wiederum nur für Temperaturen zwischen 20 und 80°C vorhanden waren, konnte die Regression gestartet werden. In Abbildung 4-6 sind die Messwerte, die Zustandsgleichung nach Libotean et al. (2007) und die Regressionskurve zu sehen. Es ist auch hier ein ähnliches Bild wie zuvor zu sehen. Im Bereich, in dem Messwerte vorhanden sind, ist die Annäherung an die Messwerte und die Zustandsgleichung von Libotean et al. (2007) gut, darüber hinaus weist die Regression im Vergleich zur Zustandsgleichung nach Libotean et al. (2007) große Abweichungen, vor allem bei hohem Ammoniakgehalt, auf.

Beim Zusammenfügen der beiden Regressionen (Regressionen des Sättigungsdruckes und der spezifischen Wärmekapazität) in eine Gesamtregression, (ELECNRTL-Modell + Peng-Robinson-Verfahren) wies das Modell zur Regression der c_p -Werte erhebliche Abweichungen auf (siehe Abbildung 4-6).

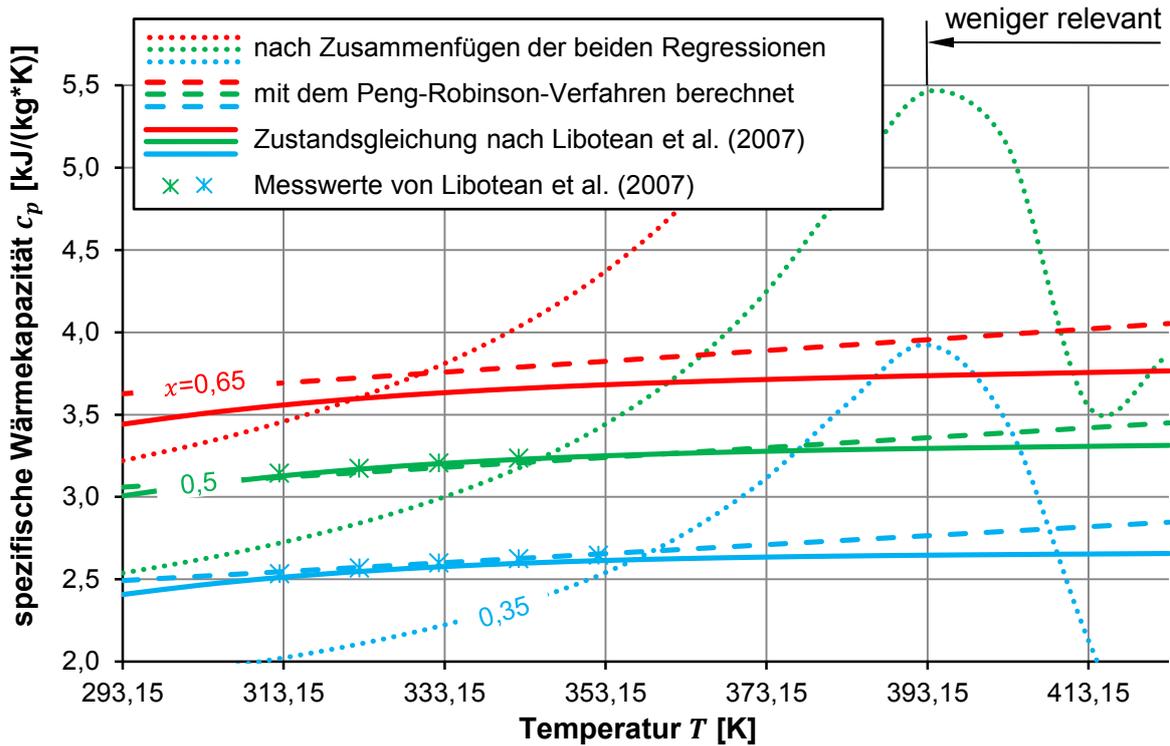


Abbildung 4-6: Regression der spezifischen Wärmekapazität an die Messwerte von Libotean et al. (2007)

Um das Problem der Abweichung bei hohen Temperaturen in den Griff zu bekommen, wurde die Regression nicht wie bisher anhand der Messwerte, sondern anhand der Zustandsgleichung nach Libotean et al. (2007) im Bereich von 20 bis 150°C vorgenommen. Es konnte somit eine über den gesamten Temperaturbereich gute Annäherung der p_{sat} -Werte an die Zustandsgleichung nach Libotean et al. (2007) erhalten werden (siehe Abbildung 4-7).

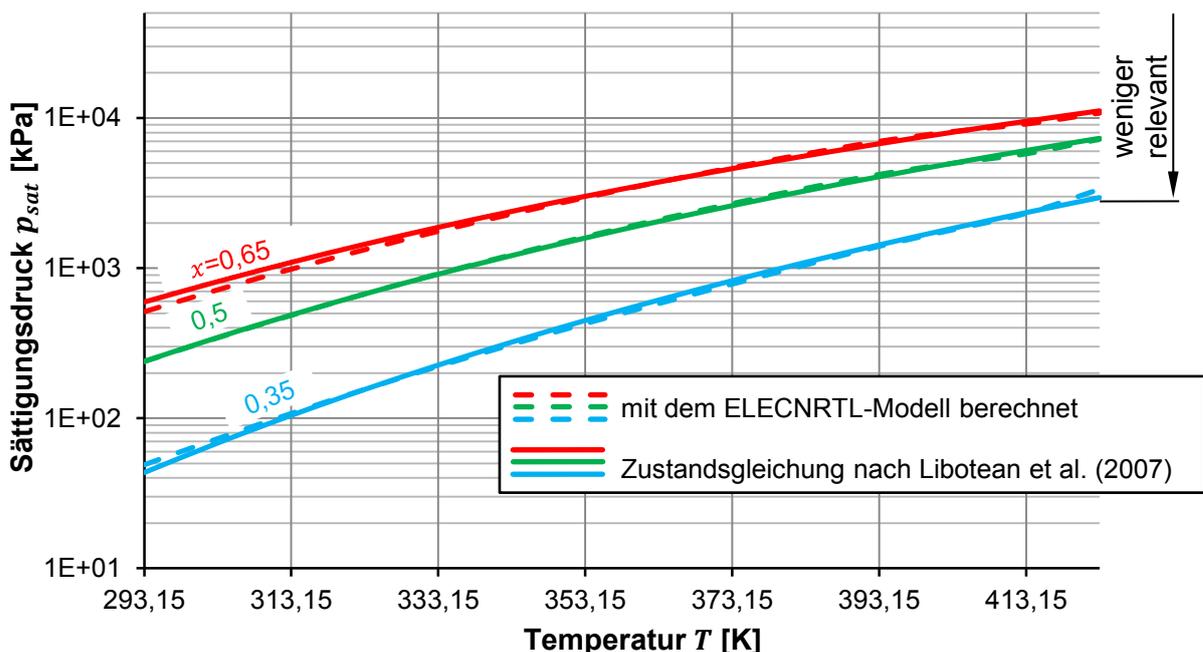


Abbildung 4-7: Regression des Sättigungsdruckes an die Zustandsgleichung nach Libotean et al. (2007)

Auch die Regression der spezifischen Wärmekapazität zeigt nach diesem Verfahren über den gesamten relevanten Temperaturbereich eine gute Annäherung (siehe Abbildung 4-8).

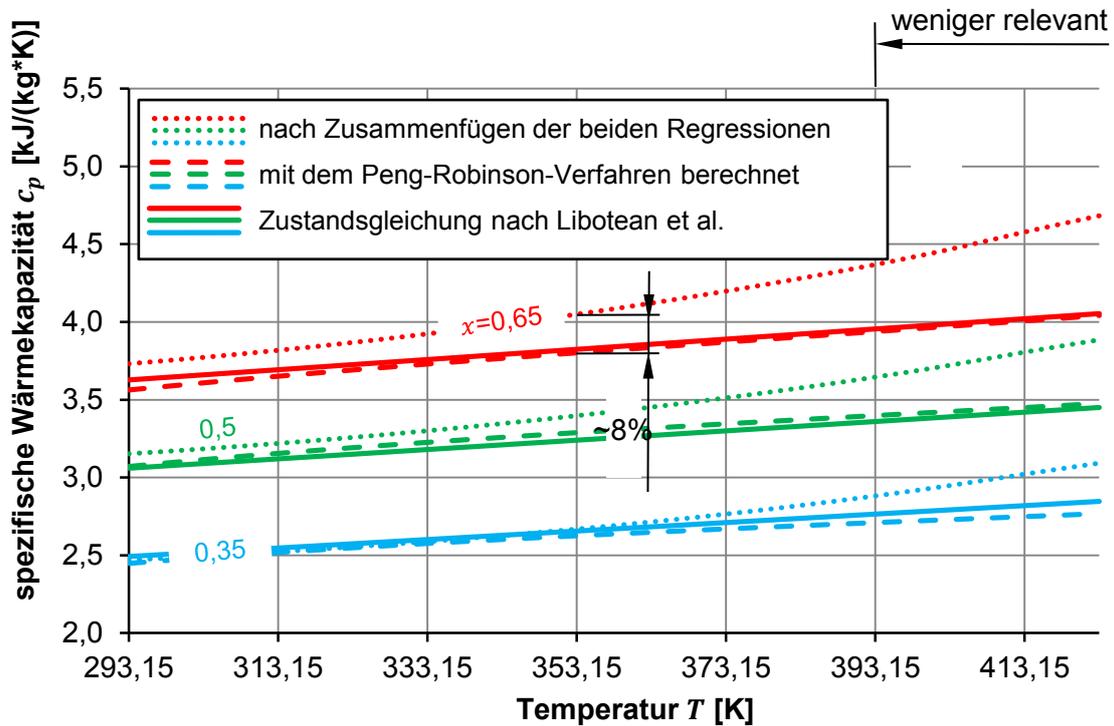


Abbildung 4-8: Regression der spezifischen Wärmekapazität an die Zustandsgleichung von Libotean et al. (2007)

Stabilitätsprobleme, die bei der Berechnung der c_p -Werte beim Zusammenfügen der Regressionen auftreten, konnten durch Ändern der Einstellungen der Enthalpieberechnung in Aspen Plus[®] gelöst werden. Dabei wurde im Ordner „Property Methods“ im Datenbrowser die Berechnung der Enthalpie der flüssigen und gasförmigen Phase auf das Peng Robinson-Verfahren umgestellt (siehe Abbildung 4-9). Zuvor wurden diese mit dem ELECNRTL-Modell bzw. dem Redlich-Kwong-Modell berechnet.

Nach Zusammenführen der Regressionen zeigte der Verlauf der spezifischen Wärmekapazität, dass die Abweichungen kleiner wurden. Bei höheren Temperaturen und hohen Ammoniakkonzentrationen sind allerdings noch größere Fehler bei der Berechnung zu erwarten. Zum Beispiel kommt es bei einer Temperatur von 80°C und einer Ammoniakkonzentration von $0,65$ zu einer Abweichung von 8% zwischen der Zustandsgleichung von Libotean et al. (2007) und der Regression.

4 Simulation

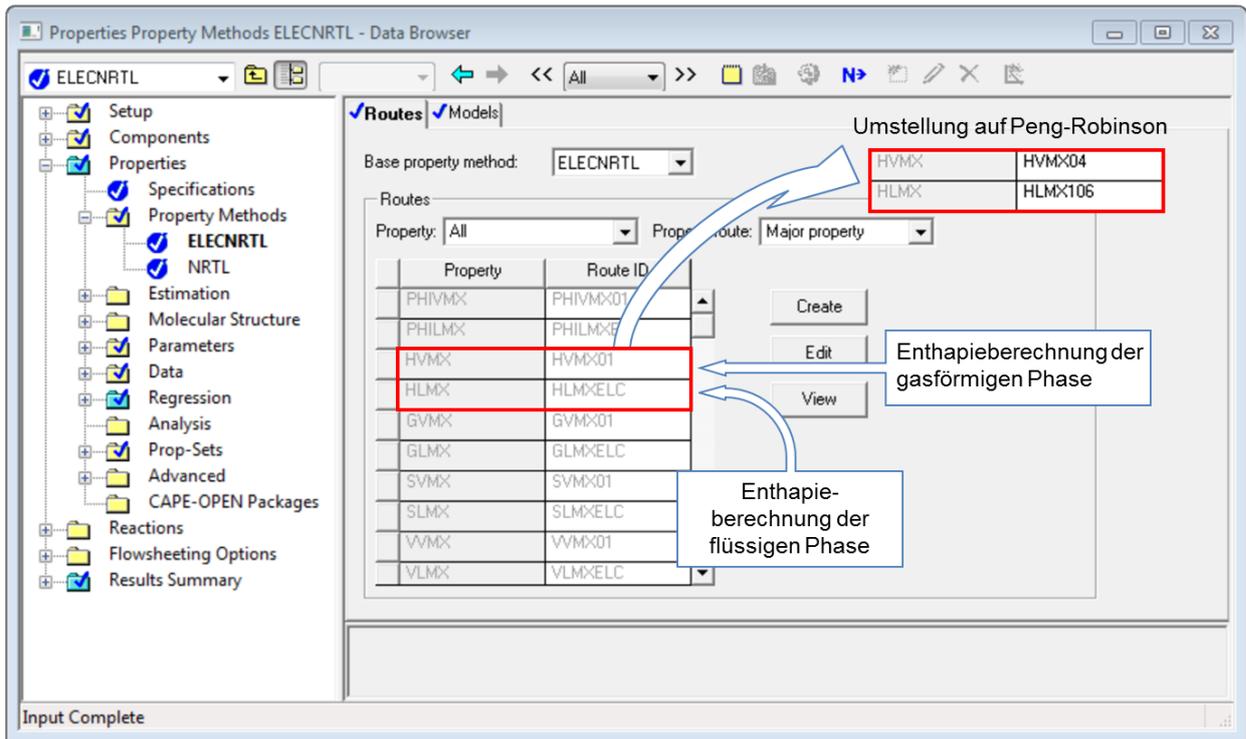


Abbildung 4-9: Ändern der Enthalpieberechnung in Aspen Plus®

In Tabelle 4-3 sind die Koeffizienten des ELECRTL-Modells zur Berechnung des Sättigungsdruckes (Gl. 4-1 und Gl. 4-2) aufgelistet. Mit einer programminternen Berechnung kann Aspen Plus® aus Tabelle 4-4 die benötigten Koeffizienten zur Berechnung der spezifischen Enthalpie (vgl. dazu Gl. 3-5) ermitteln. Der Parameter α_{12} wurde wieder mit 0,1 angenommen.

Tabelle 4-3: Koeffizienten für Gl. 4-1 und Gl. 4-2 der Regression des Sättigungsdruckes (ELECRTL-Modell)

C_{12}	$-3,12960501 * 10^1$	[-]
C_{21}	$1,19851137 * 10^0$	[-]
D_{12}	$5,09795152 * 10^3$	[K]
D_{21}	$-1,72852759 * 10^3$	[K]
E_{12}	$2,70789132 * 10^2$	[-]
E_{21}	$3,99259669 * 10^1$	[-]

4 Simulation

Tabelle 4-4: Koeffizienten der Regression der c_p -Werte (Peng-Robinson-Verfahren)

Komponente i Komponente j	NH ₃ Li ⁺	NH ₃ NO ₃ ⁻	
	KAIJ	$3,37600454 * 10^3$	$-3,37982639 * 10^3$
KBIJ	$4,22693184 * 10^{-1}$	$-419596838 * 10^{-1}$	[°C]
KCIJ	$-4,48528278 * 10^3$	$4,49824807 * 10^3$	[°C]

Nach Vervollständigung der Regression konnte mit dem Aufbau der Grundschialtung begonnen werden (siehe Abbildung 4-10). Die in dieser Schaltung vorkommenden Bezeichnungen sind in der Erläuterung der Abbildung 4-1 beschrieben.

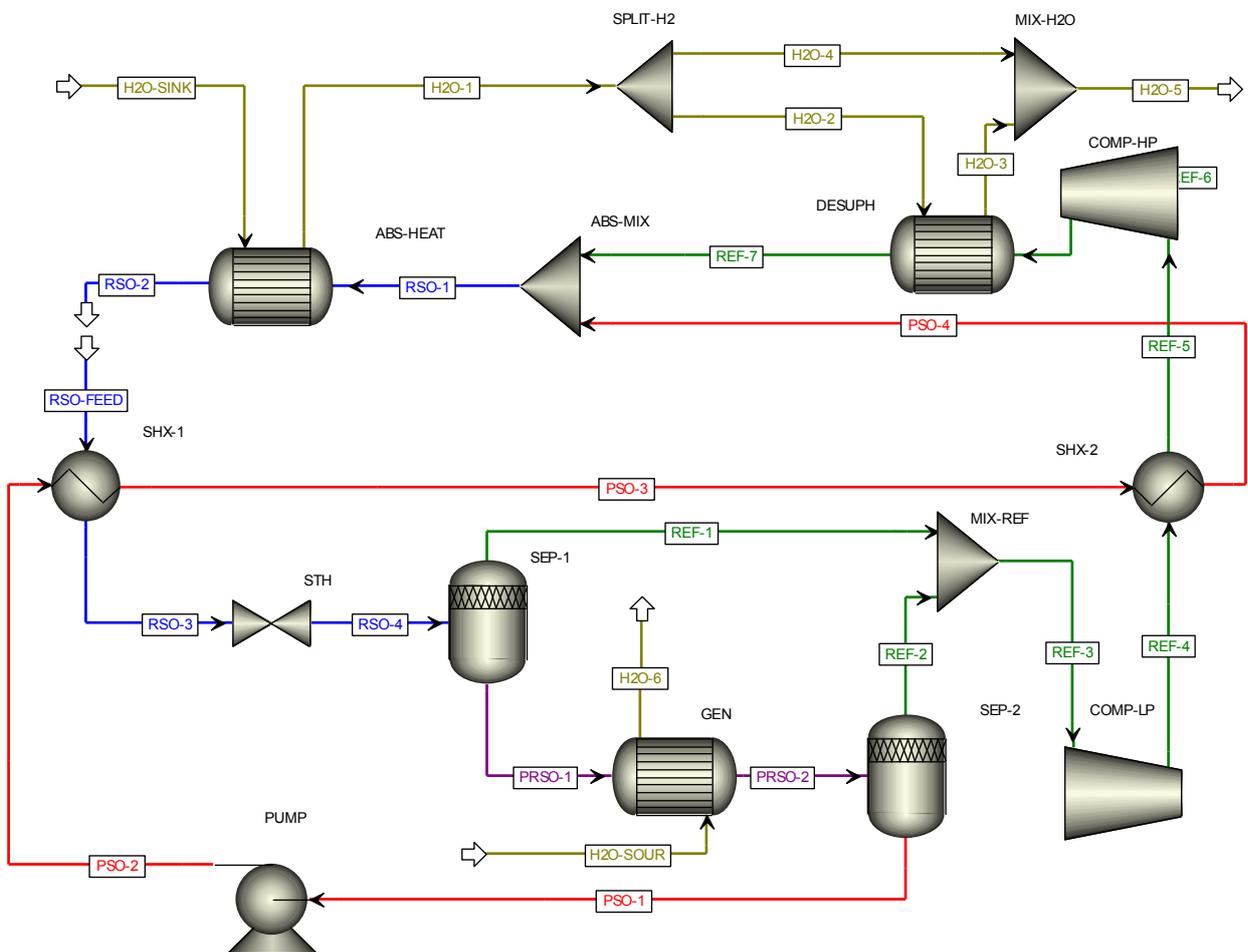


Abbildung 4-10: Grundschialtung von NH₃/LiNO₃ in Aspen Plus®

Die Ungenauigkeiten durch die c_p -Annäherung (siehe Abbildung 4-8) wurden beim Vergleich der Absorber- und Desorberleistung mit den Ergebnissen aus EES (in EES wurden die Zustandsgleichungen von Libotean et al. (2007) verwendet) bei gleichen Randbedingungen gut ersichtlich (siehe Abbildung 4-11 und Abbildung 4-12). Die berechnete Wärmeleistung im Absorber und Desorber in Aspen Plus® ist stets größer als die in EES. Das ist aufgrund der

höheren c_p -Werte, wie in Abbildung 4-8 zu sehen ist, auch zu erwarten. Gibt man bei der Simulation geringere Ammoniakkonzentrationen in den Wärmetauschern vor, sinkt der relative Fehler (erkennbar in Abbildung 4-8). Durch den damit verbundenen höheren Massenstrom der Lösung im Absorber und Desorber, kommt es jedoch zu einer Fehlerzunahme.

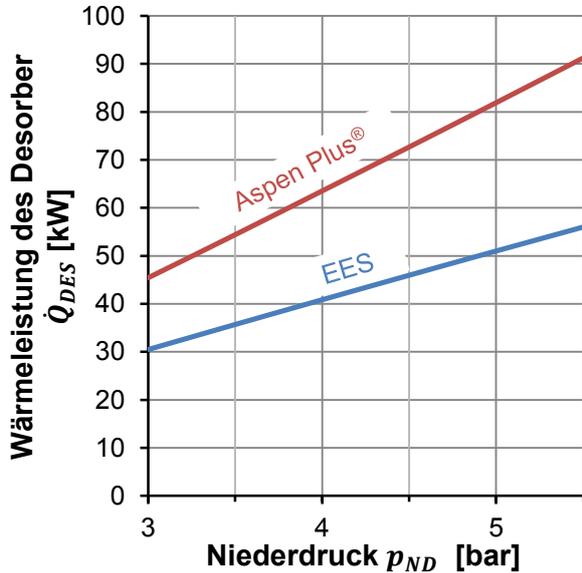


Abbildung 4-11: Verlauf der Wärmeleistung des Desorbers in Abhängigkeit der Druckverhältnisse ($x_{RSO}=0,65, p_{HD}=20$ bar)

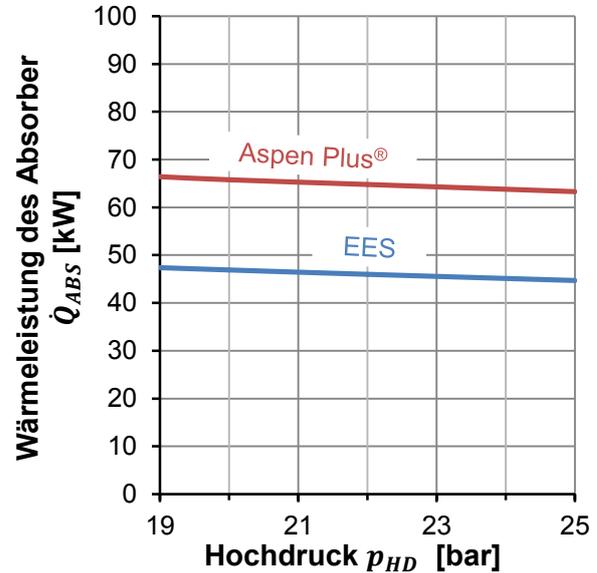


Abbildung 4-12: Verlauf der Wärmeleistung des Absorbers in Abhängigkeit der Druckverhältnisse ($x_{RSO}=0,65, p_{ND}=4$ bar)

Bessere Ergebnisse erhält man, wenn die Zustandsgleichung für die Gasphase geändert wird. Diese wurde zuvor mit dem Redlich-Kwong-Modell berechnet. Durch Verwendung der Redlich-Kwong-Soave-Zustandsgleichung (Abbildung 4-13) konnten schließlich die in Abbildung 4-14 und Abbildung 4-15 gezeigten Ergebnisse ermittelt werden.

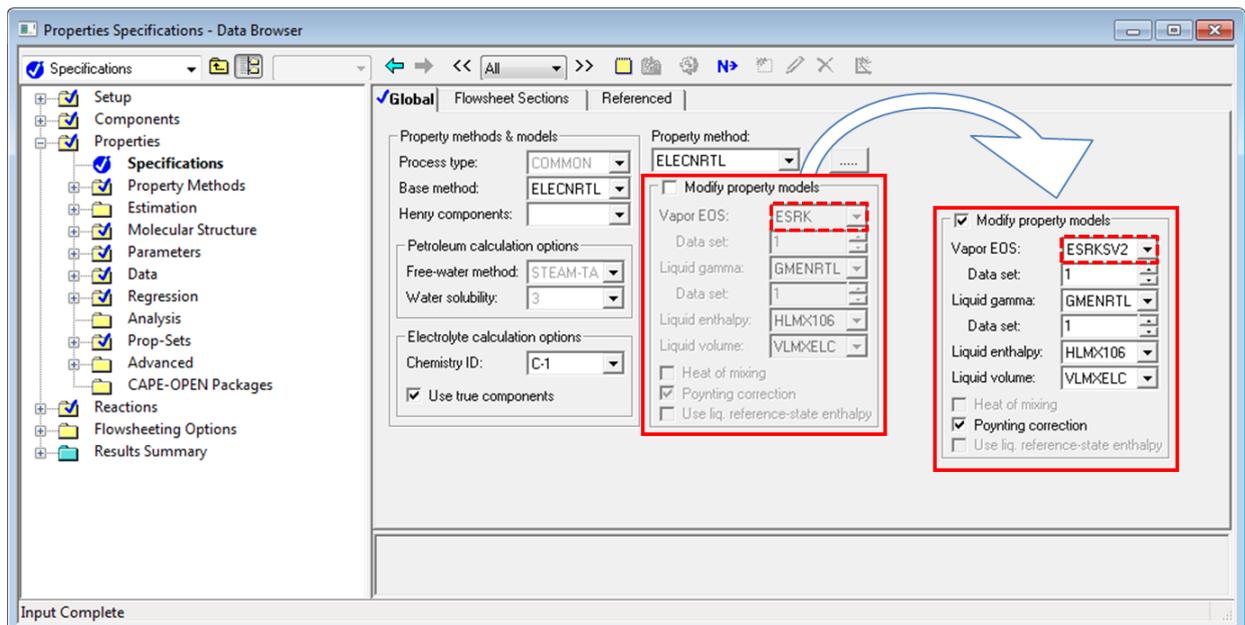


Abbildung 4-13: Ändern der Zustandsgleichung der Gasphase

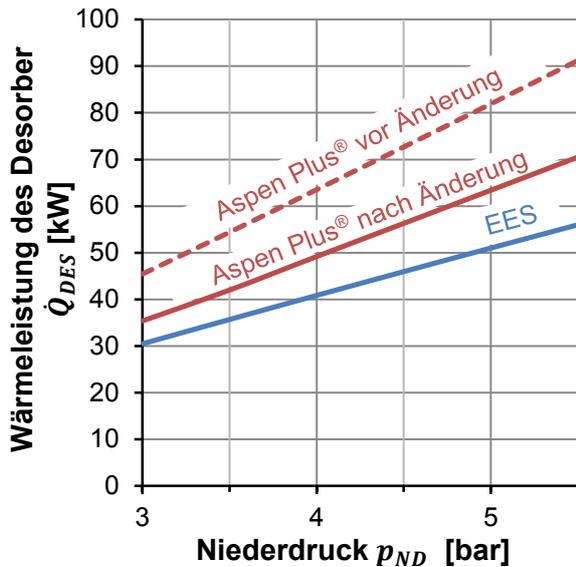


Abbildung 4-14: Verlauf der Wärmeleistung des Desorbers in Abhängigkeit der Druckverhältnisse nach Änderung der Zustandsgleichung der Gasphase ($x_{RSO}=0,65$, $p_{HD}=20$ bar)

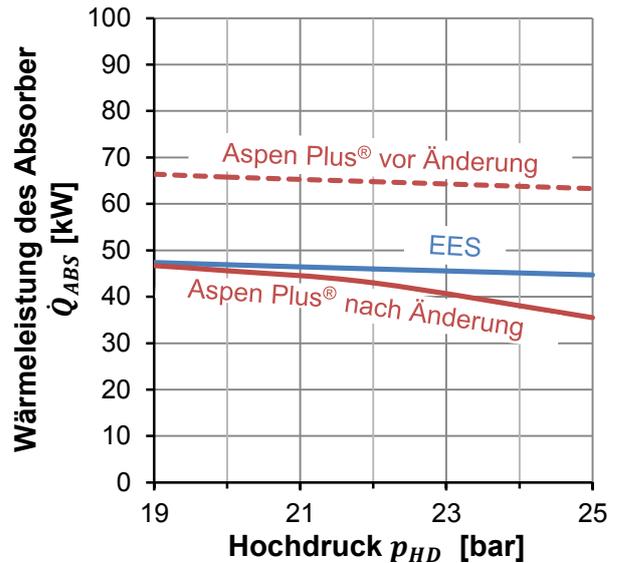


Abbildung 4-15: Verlauf der Wärmeleistung des Absorbers in Abhängigkeit der Druckverhältnisse nach Änderung der Zustandsgleichung der Gasphase ($x_{RSO}=0,65$, $p_{ND}=4$ bar)

Hierbei kam es zu einer besseren Annäherung an die Ergebnisse aus EES. Trotz all dieser Verbesserungen ist die Abweichung zu den Ergebnissen in EES relativ groß ($\pm 15\%$). Der Grund für diese großen Abweichungen sind die unterschiedlichen Enthalpiewerte bei der Berechnung in den zwei Simulationsprogrammen (sowohl für den gesättigten flüssigen Zustand als auch für die gasförmigen Phase (NH_3)). Da die Enthalpiewerte in Aspen Plus® schwer nachvollziehbar und kontrollierbar sind, wurde die Simulation des Arbeitsstoffgemisches $\text{NH}_3/\text{LiNO}_3$ in diesem Programm abgebrochen. Die Simulationsergebnisse wurden aufgrund dessen ausschließlich aus EES bezogen.

4.1.3 NH_3/NaSCN

Nach Kenntnis der Probleme bei der Berechnung der Enthalpiewerte mit $\text{NH}_3/\text{LiNO}_3$ und der Tatsache, dass in der Arbeit von Chaudhari et al. (2011) zu dem Stoffgemisch NH_3/NaSCN kein Ansatz einer Regression zu finden war, wurde die Entscheidung gefällt, auf eine Regression in Aspen Plus® dieses Stoffgemisches zu verzichten. Wie auch bei $\text{NH}_3/\text{LiNO}_3$ wurden die Simulationsergebnisse somit ausschließlich aus EES bezogen.

4.2 Simulation in EES

In EES wurden diverse Schaltungsvarianten aufgebaut und auf ihre Effizienz (Leistungszahl, erreichbare Austrittstemperatur der Wärmesenke) hin getestet. Stoffgrößen wurden aus Zustandsgleichungen entsprechender Literatur entnommen (vgl. Kapitel 3.4.2 für $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$, Kapitel 3.5.2 und 9.2.1 für $\text{NH}_3/\text{LiNO}_3$ sowie Kapitel 3.6.2 und 9.2.2 für NH_3/NaSCN). In den folgenden Kapiteln werden die untersuchten Kreisläufe vorgestellt und anhand von $\log(p)-(1/T)$ -Diagrammen erklärt.

Zum leichteren Vergleich wurden für alle Kreislaufbetrachtungen die gleichen Randbedingungen angenommen (maximaler Druck von 20 bar, maximale Verdichtungsendtemperatur von 160°C und Konzentrationen der reichen Lösung von 50 bzw. 60 NH_3 -Ma%). Man hätte statt der Konzentration der reichen Lösung die Temperaturdifferenz am Absorberaustritt als Randbedingung festlegen können. In Aspen Plus[®] wurde durch das Öffnen des Kreislaufes die Konzentration bestimmt (ein Festlegen der Temperaturdifferenz am Absorberaustritt war aus Instabilitätsgründen nicht möglich). Als Anpassung der Simulationen wurde die Vorgabe der Konzentration bevorzugt. Die den Absorber verlassende Lösung ist im gesättigten Zustand. Nach dem Absorber wurde ein HD-Sammelbehälter eingebaut. Je nach Füllstand des HD- bzw. des ND-Sammelbehälters (ND-Sammelbehälter → Separator) wird sich im Betrieb die Konzentration einstellen.

Des Weiteren wurde angenommen, dass das vom Desorber kommende Wasser (Wärmequelle) zur Kühlung des Kältemitteldampfes vor den beiden Verdichtungsstufen verwendet wird. Angenommen wird ein Wasser-Massenstrom von jeweils 100 kg/h.

4.2.1 $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$

Schaltungsvarianten

In Abbildung 4-16 und Abbildung 4-17 sind die untersuchten Schaltungsvarianten dargestellt. Um eine noch höhere Reinheit des Kältemittels und niedrige Kompressoreintrittstemperaturen zu erreichen wurde jeweils ein Wärmetauscher vor Eintritt in den ND- bzw. HD-Kompressor vorgesehen (wie bereits oben erwähnt). Kühlmedium ist das vom Desorber kommende Wasser (Wärmequelle). Um reinen Dampf am Kompressoreintritt gewährleisten zu können, wurden Flüssigkeits-/Kondensatabscheider (Separatoren) vor den Kompressoren vorgesehen. Variante 2 unterscheidet sich durch einen zusätzlichen Separator vor Eintritt in den Desorber, welcher den Dampf abscheidet und direkt dem Kältemittelstrang zuführt. Dieser Dampf muss nicht über den Desorber erwärmt werden und hat beim Zusammenführen eine kühlende Wirkung.

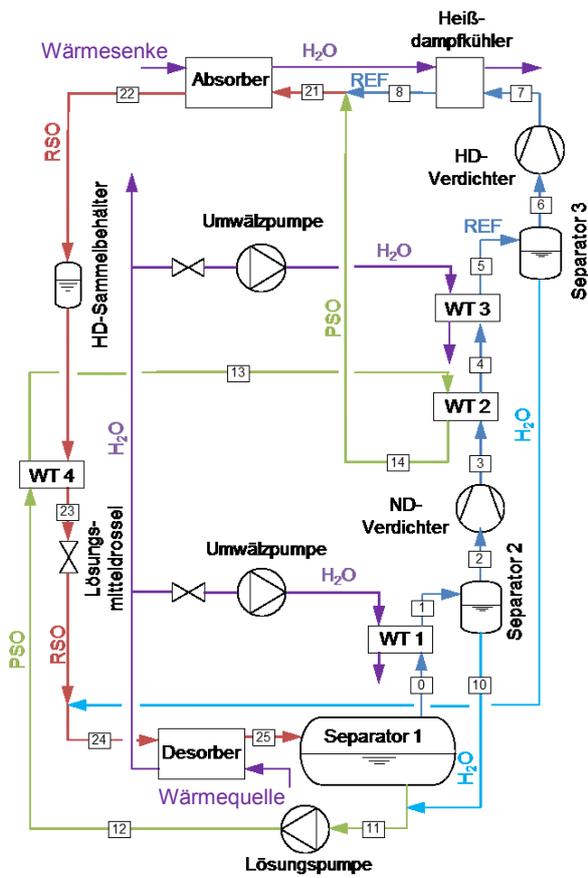


Abbildung 4-16: Schaltungsaufbau der NH₃/H₂O-Kompressions/Absorptions-Wärmepumpe in EES (Variante 1)

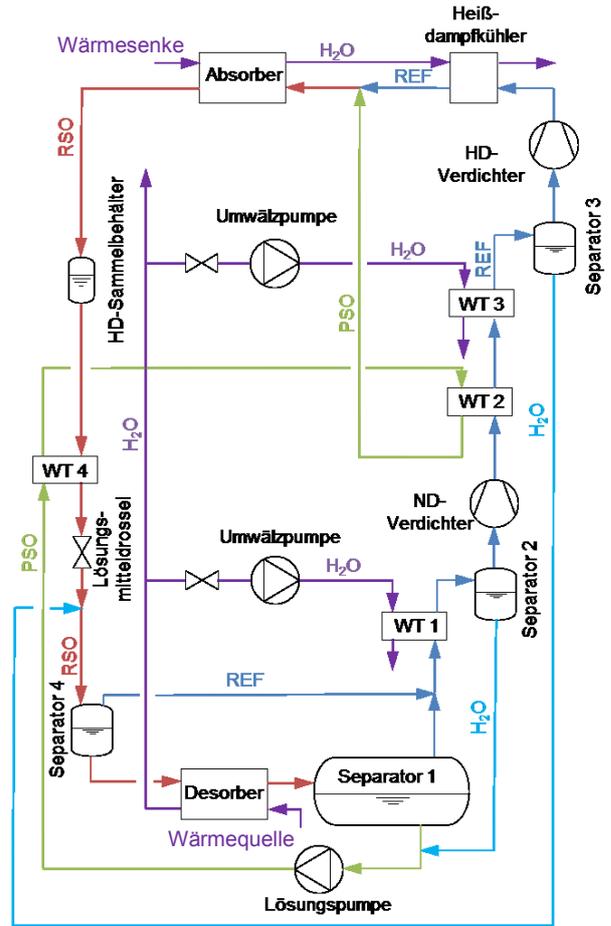


Abbildung 4-17: Schaltungsaufbau der NH₃/H₂O-Kompressions/Absorptions-Wärmepumpe in EES (Variante 2)

Kreislaufbetrachtung

In Abbildung 4-18 ist der Kreislauf der Variante 1 im log(p)-(1/T)-Diagramm zu sehen. Die Nummern beziehen sich dabei auf Abbildung 4-16.

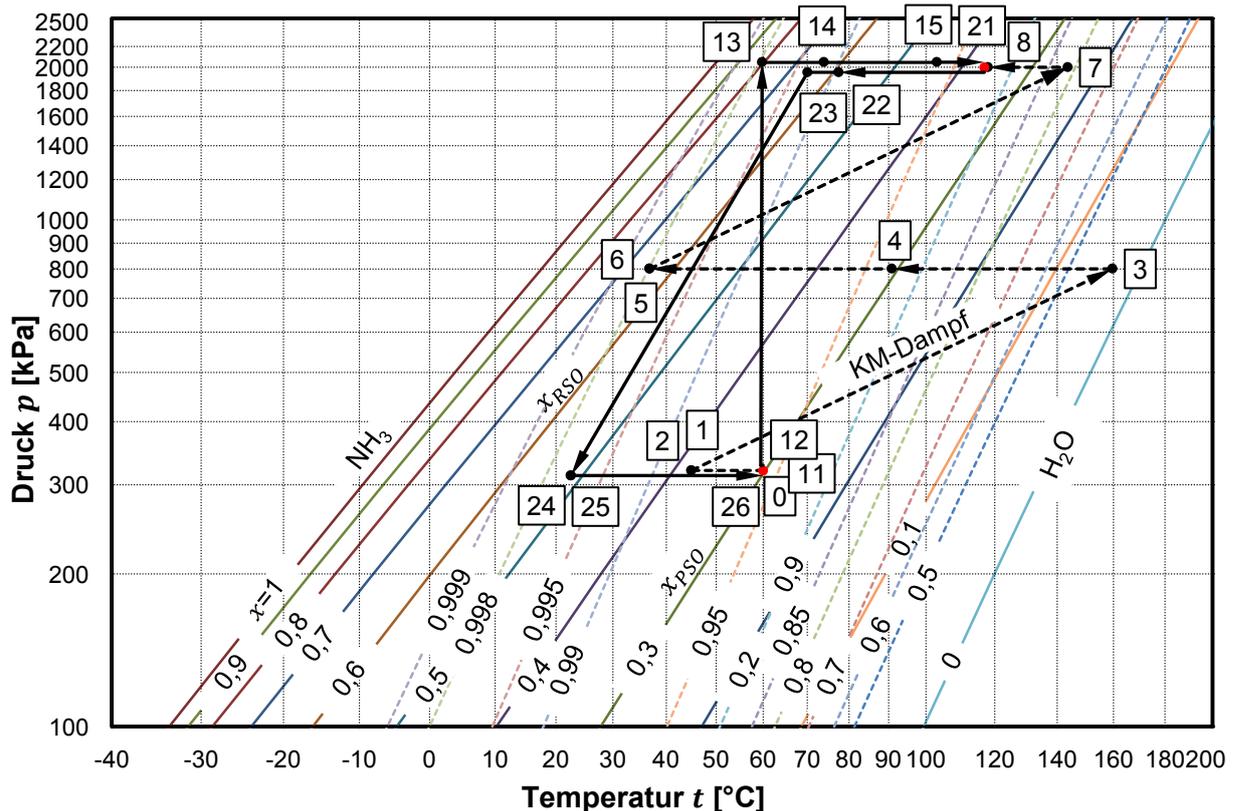


Abbildung 4-18: Kreislauf der NH₃/H₂O-Kompressions/Absorptions-Wärmepumpe (Variante 1) im log(p)-($1/T$)-Diagramm

Auf die Kreislaufbeschreibung wird in Kapitel 4.2.2 genau eingegangen. Der wesentlichste Unterschied zu der Kompressions/Absorptions-Wärmepumpe mit NH₃/LiNO₃ beruht auf der Tatsache, dass der Kältemitteldampf nicht als Reinstoff (Ammoniak) vorliegt. Der im Separator 1 abgezweigte Dampf besteht im Großteil aus Ammoniak, besitzt dennoch auch einen kleinen Anteil an Lösungsmittel (H₂O). Der entweichende Dampf befindet sich im Sättigungszustand. Anhand der Sättigungslinien der Gasphase (strichlierte Linien) kann der Massenanteil des Ammoniaks im Dampf am Punkt 26 abgelesen werden. Dieser liegt bei ungefähr 0,96. Um den Wasseranteil im Kältemittelstrang reduzieren zu können, wird der Dampf abgekühlt.

4.2.2 NH₃/LiNO₃

Schaltungsvarianten

In Abbildung 4-19 und Abbildung 4-20 sind die untersuchten Schaltungsvarianten dargestellt. Der wesentlichste Unterschied zu den Schaltungen mit NH₃/H₂O liegt darin, dass das Kältemittel in der dampfförmigen Phase immer als Reinstoff (Ammoniak) vorliegt. Bei einer Abkühlung des Ammoniakdampfes muss folglich kein Kondensat (mit der Annahme das NH₃ selbst nicht kondensiert) abgeschieden werden. Wie auch bei der vorigen Stoffpaarung, unterscheidet sich Variante 2 durch einen zusätzlichen Separator vor Eintritt in den Desorber.

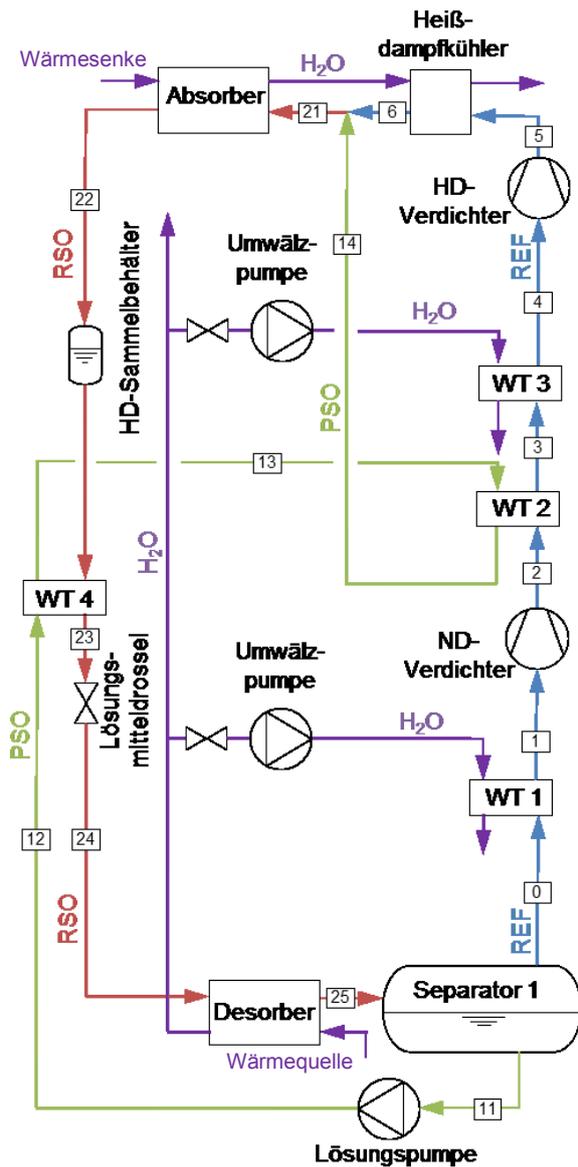


Abbildung 4-19: Schaltungsaufbau der $\text{NH}_3/\text{LiNO}_3$ - bzw. NH_3/NaSCN -Kompressions/Absorptions-Wärmepumpe in EES (Variante 1)

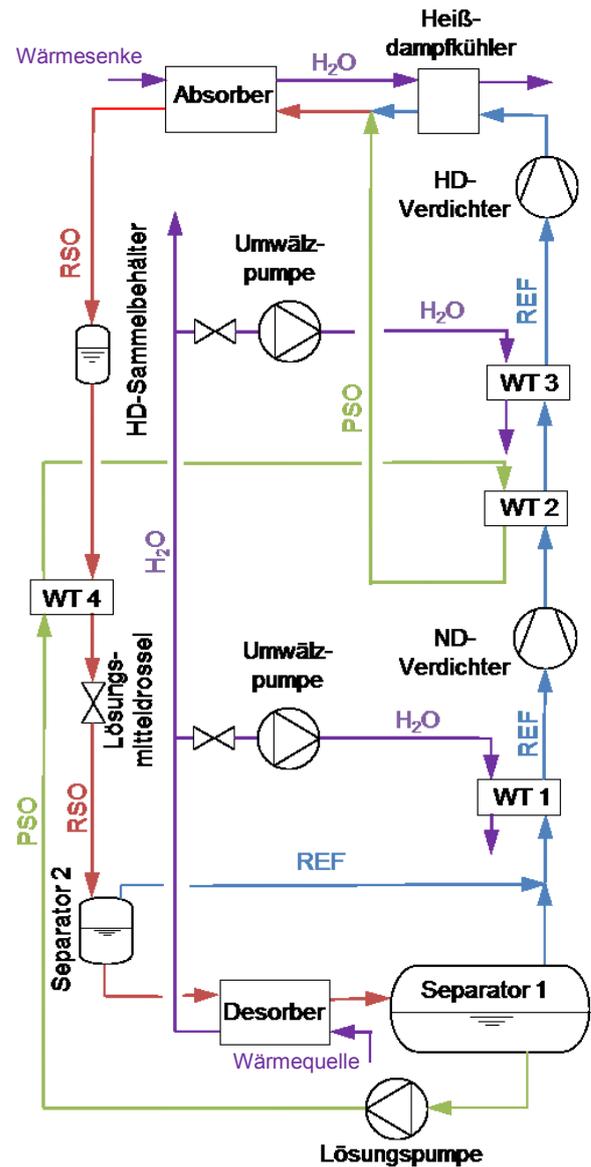


Abbildung 4-20: Schaltungsaufbau der $\text{NH}_3/\text{LiNO}_3$ - bzw. NH_3/NaSCN -Kompressions/Absorptions-Wärmepumpe in EES (Variante 2)

Kreislaufbetrachtung

Der Kreislauf der $\text{NH}_3/\text{LiNO}_3$ -Kompressions/Absorptions-Wärmepumpe wird anhand der ersten Variante (Abbildung 4-19) im $\log(p)$ - $(1/T)$ -Diagramm in Abbildung 4-21 beschrieben. Die folgende Erklärung kann auch als Grundlage für die anderen Stoffpaarungen angesehen werden. Für eine genauere Betrachtung des Kreislaufes kann dieser in zwei Teilbereiche unterteilt werden.

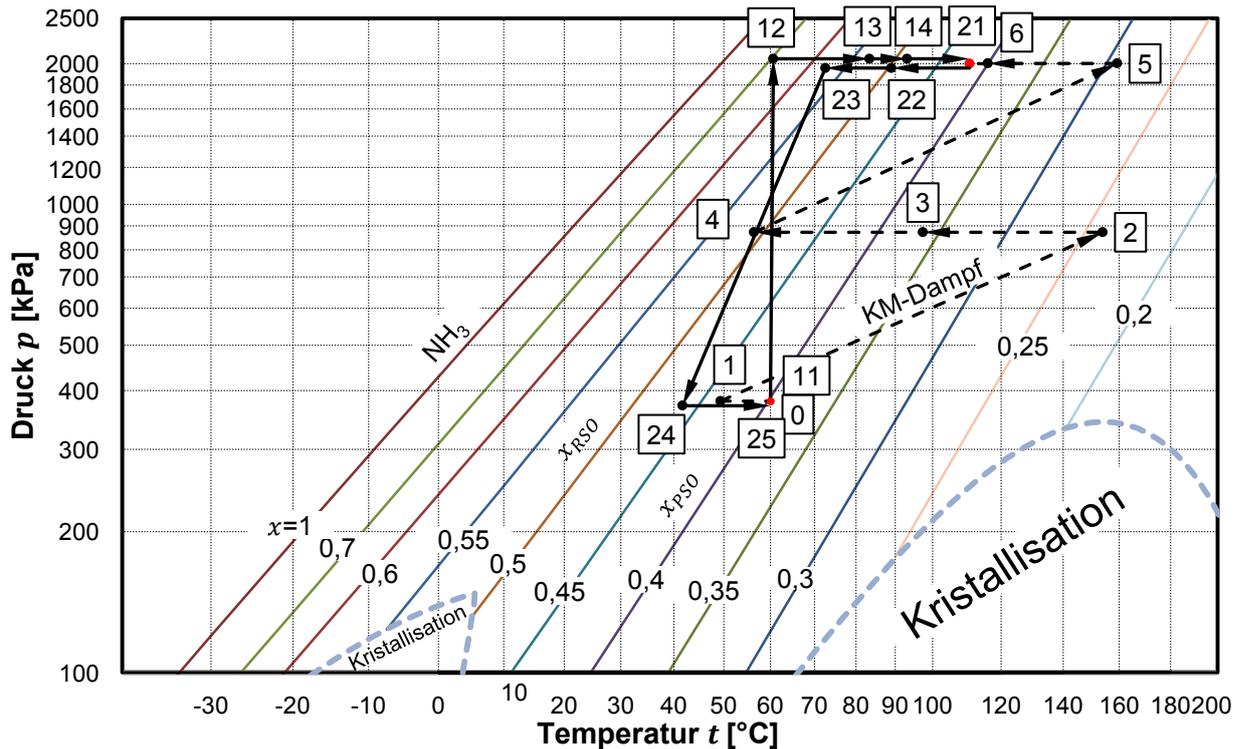


Abbildung 4-21: Kreislauf der $\text{NH}_3/\text{LiNO}_3$ -Kompressions/Absorptions-Wärmepumpe (Variante 1) im $\log(p)$ - $(-1/T)$ -Diagramm

a) Kältemittelkreislauf

Ausgangspunkt der Betrachtung ist der Separator, der das vom Desorber kommende zweiphasige Gemisch in einen flüssigen und gasförmigen Teilmassenstrom trennt. Um die zulässige Verdichtungsendtemperatur des ND-Verdichters nicht zu überschreiten, wird der Dampf (0) - in der $\text{NH}_3/\text{LiNO}_3$ -Anlage ist das reines Ammoniak - zunächst mit dem Wärmequellen-Kreislauf gekühlt (1). Danach erfolgt die Verdichtung auf das Mitteldruckniveau (2). Es folgt eine zweiteilige Zwischenkühlung, zunächst mit der armen Lösung (3) und danach mit einem Teilstrom des Wassers aus dem Desorber (4). Nach der Verdichtung des Ammoniakdampfes auf Hochdruckniveau (5), erfolgt eine Abkühlung im Heißdampfkühler (6), bevor sich das Ammoniak mit der armen Lösung (14) mischt. Bei den Punkten 0 bis 6 handelt es sich um Zustände des reinen Ammoniakdampfes. Im $\log(p)$ - $(-1/T)$ -Diagramm ist die Sättigungskurve für reines Ammoniak ganz links zu sehen. Da sich alle oben beschriebenen Zustände rechts dieser Kurve befinden, befindet sich das Ammoniak im überhitzten Gebiet. Ein Erreichen dieser Sättigungskurve würde einen Betrieb im Nassdampfgebiet (mit Kondensation) zur Folge haben. Da die Kondensationstemperatur des reinen Ammoniaks bei dem entsprechenden Druck im Vergleich zu den Betriebstemperaturen sehr tief liegt, ist dieser Betriebsfall unwahrscheinlich.

Zum besseren Verständnis wurde für den Prozess des reinen Ammoniakdampfes die Darstellung im $\log(p)$ - h -Diagramm bevorzugt (siehe Abbildung 4-22).

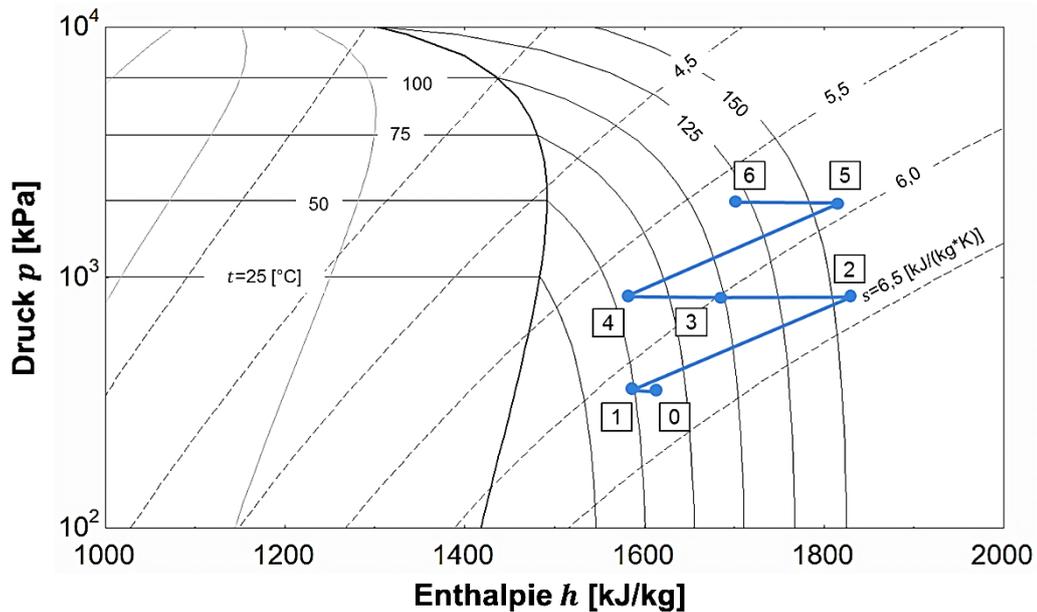


Abbildung 4-22: $\log(p)$ - h -Diagramm des Kältemittels im Kreislauf der $\text{NH}_3/\text{LiNO}_3$ -Kompressions/Absorptions-Wärmepumpe in EES

b) Lösungsmittelkreislauf

Die Flüssigkeit (arme Lösung) (11), die den Separator verlässt, ist gesättigt. Nachdem diese durch die Lösungspumpe auf das Hochdruckniveau gebracht wird (12), entsteht aus der gesättigten eine unterkühlte Flüssigkeit (links von der Sättigungskurve). Durch eine Erwärmung in den zwei Lösungswärmetauschern (13, 14), nähert sich die Flüssigkeit wieder ihrer Sättigung an.

Die reiche Lösung erhält man durch das Zusammenführen des überhitzten Ammoniakdampfes (6) und der armen Lösung (14). Durch diesen Mischungsvorgang ändert sich der Ammoniakanteil in der Lösung und die Sättigungskurve wird nach links verschoben. Man erhält ein zweiphasiges Gemisch (21). Im Absorber erfolgt die Abkühlung auf den Sättigungszustand (22). Durch weiteres Abkühlen im Lösungswärmetauscher wird diese unterkühlt (23). Durch die Expansion in einem Drosselventil auf das Niederdruckniveau kommt man von der linken (unterkühlten) auf die rechte Seite der Sättigungskurve der reichen Lösung und folglich wieder in zweiphasige Gebiet (24). Das Erwärmen der reichen Lösung im Desorber führt zu einer teilweisen Verdampfung des Ammoniaks. Die Temperatur der flüssigen und gasförmigen Phase ändert sich und damit auch die Sättigungskonzentration. Das zweiphasige Gemisch, welches den Desorber verlässt (25), wird im Separator in seine flüssige (11) und gasförmige (0) Phase getrennt.

4.2.3 NH₃/NaSCN

Schaltungsvarianten

Für NH₃/NaSCN wurden die gleichen Schaltungen, wie für NH₃/LiNO₃ untersucht, zu sehen in Abbildung 4-19 und Abbildung 4-20.

Kreislaufbetrachtung

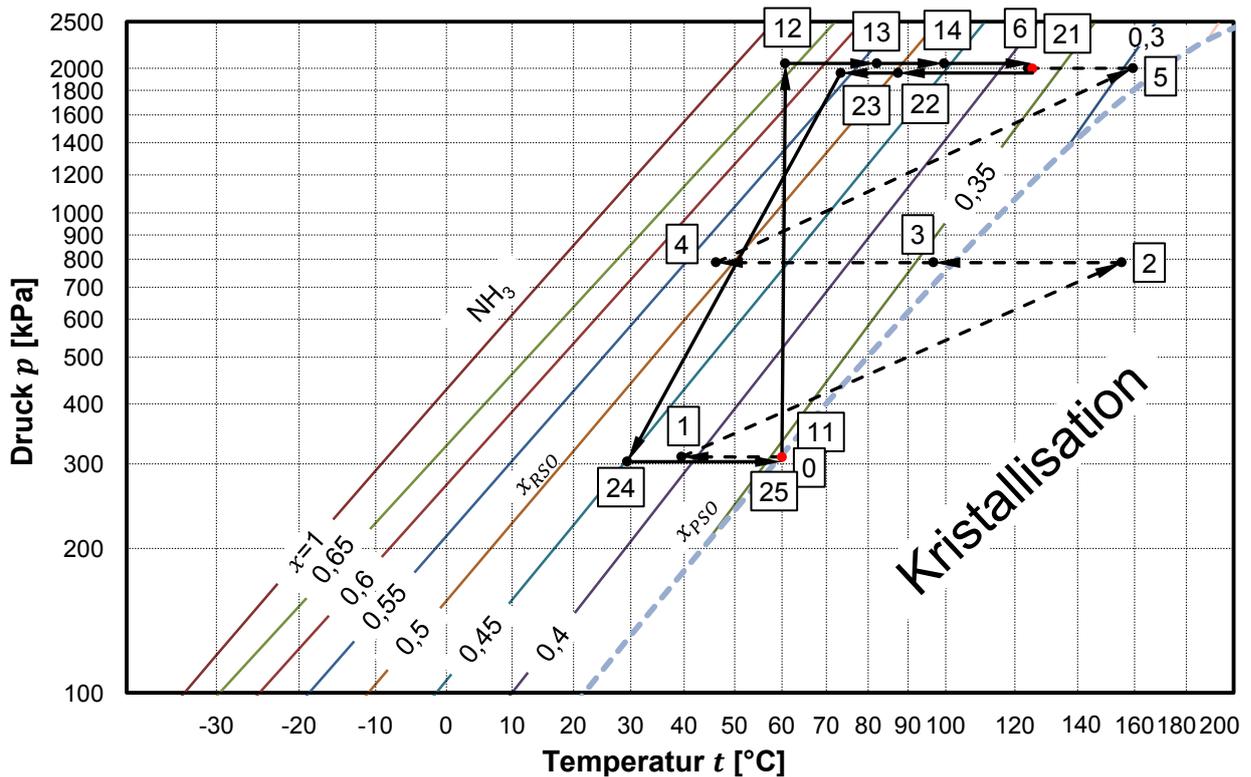


Abbildung 4-23: Kreislauf der NH₃/NaSCN-Kompressions/Absorptions-Wärmepumpe (Variante 1) im $\log(p)$ - $(-1/T)$ -Diagramm

In Abbildung 4-23 - die Nummern sind auf Abbildung 4-19 zu beziehen - ist am Zustand der armen Lösung am Desorberaustritt (11) zu sehen, dass bei gleichen Randbedingungen der Kristallisationsbereich beinahe erreicht wird. Aus diesem Grund kann der Kompressions/Absorptions-Wärmepumpenprozess für die angestrebte Anwendung mit dem Arbeitsstoffgemisch NH₃/NaSCN nicht realisiert werden.

5 WÄRMEÜBERGANG UND DRUCKVERLUST

Der Schaltplan der Kompressions/Absorptions-Wärmepumpe in Grundausführung (siehe Abbildung 2-8) weist fünf Wärmetauscher auf. Alle Wärmetauscher werden aus Effizienzgründen als Gegenstromwärmetauscher ausgeführt. Als Bauart wurde wegen seiner kompakten Bauweise und aus Kostengründen ein Plattenwärmetauscher gewählt. Tabelle 5-1 gibt eine genau Auflistung der Wärmetauscher mit den darin strömenden Medien wieder.

Tabelle 5-1: Auflistung der Wärmetauscher in der Grundschaltung

	NH ₃ /H ₂ O		NH ₃ /LiNO ₃ und NH ₃ /NaSCN	
	kalte Seite	warme Seite	kalte Seite	warme Seite
Absorber	Wasser, flüssig (Wärmesenke)	Lösung, zweiphasig, Absorption	Wasser, flüssig (Wärmesenke)	Lösung, zweiphasig, Absorption
Desorber	Lösung, zweiphasig, Desorption	Wasser, flüssig (Wärmequelle)	Lösung, zweiphasig, Desorption	Wasser, flüssig (Wärmequelle)
Heißdampfkühler	Wasser, flüssig (Wärmesenke)	Kältemitteldampf (ca. 1-5% H ₂ O), gasförmig	Wasser, flüssig (Wärmesenke)	Ammoniak, gasförmig
Lösungs- wärmetauscher 1	arme Lösung, flüssig	reiche Lösung, flüssig	arme Lösung, flüssig	reiche Lösung, flüssig
Lösungs- wärmetauscher 2	arme Lösung, flüssig	Kältemitteldampf (ca. 1-5% H ₂ O), gasförmig	arme Lösung, flüssig	Ammoniak, gasförmig

Mit der folgenden Wärmeübergangsberechnung kann für jeden Wärmetauscher entweder die benötigte Wärmetauscherfläche oder die resultierende Temperaturdifferenz ermittelt werden. Desorber und Absorber übertragen die größten Wärmemengen, werden demnach auch die größten Wärmetauscherflächen benötigen. Folglich werden diese Wärmetauscher mit ihrem komplexen Wärmeübergang der Absorption bzw. Desorption in diesem Kapitel behandelt.

Im Desorber findet eine teilweise Desorption, im Absorber die Absorption von Kältemittel in der Lösung statt. Die Berechnung des Wärmeübergangs muss demnach sowohl den ein- als auch den zweiphasigen Strömungszustand berücksichtigen. Die Berechnungsweise einphasiger Wärmeübertragung, also ohne Phasenänderung, und einer Wärmeübertragung bei Verdampfung oder Kondensation ist grundsätzlich unterschiedlich. In der folgenden Berechnung werden daher beide Arten berücksichtigt.

Um die Wärmetauscherflächen ermitteln zu können, müssen sämtliche Berechnungen iterativ durchgeführt werden. Aus Aspen Plus[®] bzw. EES waren die Massenströme sowie Ein- und Austrittszustände der Medien bekannt. In Aspen Plus[®] musste bereits bei der Modellbildung ein Wärmedurchgangskoeffizient für die Wärmetauscher angegeben werden. Mit diesem Wert und den Berechnungsparametern berechnet das Programm die benötigte Wärmetauscherfläche. Dieser Wärmedurchgangskoeffizient ist allerdings bei Strömungssieden von der Wärmestromdichte und somit von der Wärmetauscherfläche abhängig, weshalb diese Berechnung ebenfalls iterativ erfolgt.

Wenn nicht anders angegeben stammen die verwendeten Formeln aus dem VDI-Wärmeatlas (2006). Dabei wird Bezug auf die Kapitel „Mm – Druckverlust und Wärmeübergang in Plattenwärmeübertragern“ und „Hbb – Strömungssieden gesättigter Flüssigkeiten“ genommen. Die Einheiten der Werte sind gemäß der Nomenklatur einzusetzen. Die numerische Berechnung in Teilabschnitten wurde in EES (2012) durchgeführt.

5.1 Abschnittsweise Berechnung

Die Simulation in EES ist so aufgebaut, dass im Programm die Geometrie des Wärmetauschers und die Eintrittszustände festgelegt werden, um damit Leistungen sowie Austrittszustände zu berechnen. Die Abmessungen beziehen sich auf Herstellerangaben. Die Bedienungsoberfläche ist in Abbildung 5-1 zu sehen.

5 Wärmeübergang und Druckverlust

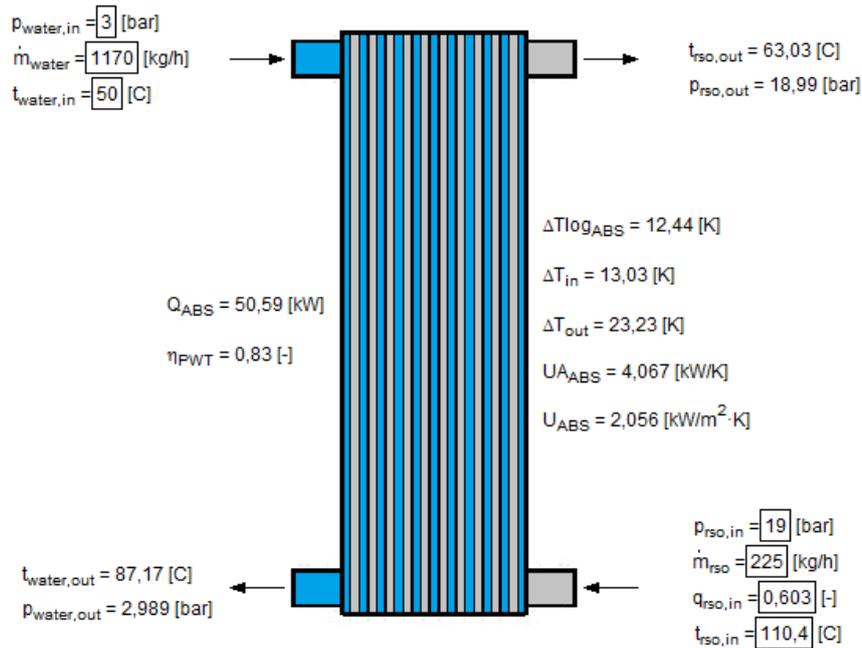


Plate Heat Exchanger Properties: AN52

Platten = 40 [#]	$\lambda_{\text{Werkstoff}} = 20$ [W/m·K]
$B_{\text{PWT}} = 0,1$ [m]	$P_{\text{SPWT}} = 0,0004$ [m]
$H_{\text{eff,PWT}} = 0,441$ [m]	$R_{\text{s,0}} = 0,000001$ [m]

Profile	Output
$\hat{a} = 0,001$ [m]	$A_{\text{PWT}} = 1,978$ [m ²]
$\Lambda = 0,007$ [m]	
$\phi_{\text{rad}} = 1,047$ [rad]	

Number of Calculation Steps
N = 100 [#]

Abbildung 5-1: Bedienungs Oberfläche des EES-Programmes zur Wärmeübergangs- und Druckverlustberechnung

Aus den Simulationen von EES und Aspen Plus® waren die gewünschten Austrittszustände bekannt. Um die Wärmetauscherflächen berechnen zu können, legt man entweder eine der Austrittstemperaturen von Lösung oder Wasser als Input fest, um daraus die Abmaße der Wärmetauschergeometrie, z.B. die Anzahl der Wärmetauscherplatten, berechnen zu lassen, oder man ändert die Wärmetauschergeometrie solange, bis die berechnete Austrittstemperatur von Lösung oder Wasser mit der Kreislaufsimulation übereinstimmt.

Zunächst wird die maximal übertragbare Wärmeleistung des Wärmetauschers $\dot{Q}_{PWT_{max}}$ berechnet. Dafür muss eine Annahme getroffen werden, dass eine unendlich große Wärmetauscherfläche gegeben ist. $\dot{Q}_{PWT_{max}}$ erhält man anhand der Massenströme und der maximal erreichbaren Enthalpiedifferenz ($\Delta T = t_{heiß_{ein}} - t_{kalt_{ein}}$) des Mediums im Wärmetauscher (Gl. 5-1 für die kalte und Gl. 5-2 für die warme Seite → Minimum der Ergebnisse muss für die weitere Berechnung verwendet werden)

$$\dot{Q}_{PWT_{max_{kalte\ Seite}}} = \dot{m}_{kalte\ Seite} * (h_{kalte\ Seite_{ausmax}} - h_{kalte\ Seite_{ein}}) \quad \text{Gl. 5-1}$$

$$\dot{Q}_{PWT_{max_{warme\ Seite}}} = \dot{m}_{warme\ Seite} * (h_{warme\ Seite_{ein}} - h_{warme\ Seite_{ausmin}}) \quad \text{Gl. 5-2}$$

Die wirkliche Wärmeübertragungsleistung berechnet sich nach Gl. 5-3. Da die Wärmetauschereffizienz η_{PWT} nicht bekannt war, musste die Berechnung in mehreren Teilrechnungen mit unterschiedlichen Effizienzen erfolgen.

$$\dot{Q}_{PWT_{eff}} = \eta_{PWT} * \dot{Q}_{PWT_{max}} \quad \text{Gl. 5-3}$$

Da sich die Stoffwerte über die Länge des Wärmetauschers verändern und es daher bei der Annahme gemittelter Stoffwerte zu Ungenauigkeiten kommt, wird das System in mehrere (N) Abschnitte unterteilt (siehe Abbildung 5-2). Im gegebenen Fall erfolgte eine Aufteilung in 100 flächengleiche Abschnitte.

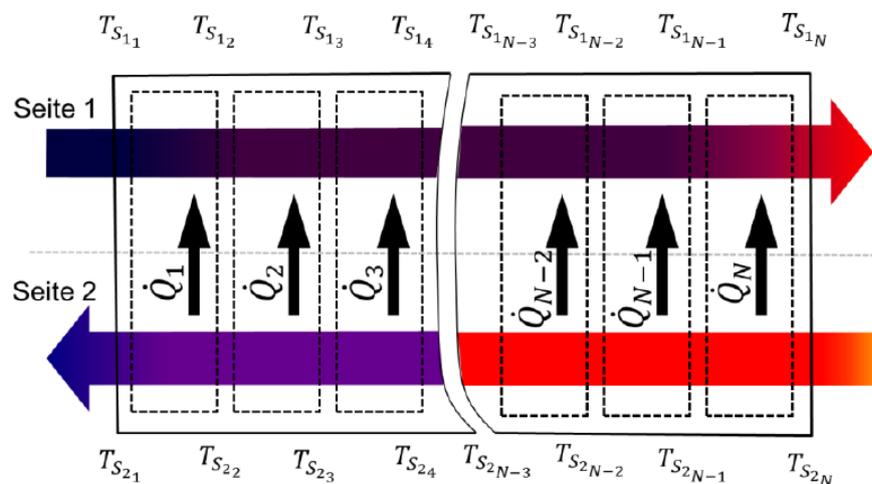


Abbildung 5-2: Unterteilung des Wärmetauschers in Abschnitte

Durch die Annahme des Wärmetauscherwirkungsgrades η_{PWT} konnten rechnerische Austrittszustände ermittelt werden. Die Wärmeübergangs- und Druckverlustberechnungen nach den Kapiteln 5.3 bis 5.8 werden für jeden Abschnitt durchgeführt. Aus den Wärmedurchgangskoeffizienten der einzelnen Abschnitte j kann der Teilwärmestrom nach Gl. 5-4 berechnet werden.

$$\dot{Q}_j = \frac{A_{PWT}}{N} * (t_{warme\ Seite_j} - t_{kalte\ Seite_j}) * U_j \quad \text{Gl. 5-4}$$

Die Berechnung wird durchgeführt, bis die Leistung gemäß η_{PWT} und Gl. 5-3 mit der Summe der berechneten Wärmeströme nach Gl. 5-4 übereinstimmt. Zusätzlich werden dabei der Druckverlust, das Temperaturprofil und die Zustandsverläufe von Wasser und Lösung berechnet. Der U -Wert des gesamten Wärmetauschers kann als Mittelwert der einzelnen U -Werte oder bezogen auf die logarithmische Temperaturdifferenz ΔT_{log} angegeben werden ($\dot{Q}_{PWT_{eff}} = U * A_{PWT} * \Delta t_{log} \rightarrow U = \dot{Q}_{PWT_{eff}} / (A_{PWT} * \Delta t_{log})$).

Der Wärmedurchgangskoeffizient, welcher in Gl. 5-4 einzusetzen ist, wird gemäß Gl. 5-5 berechnet, wobei mit den Indizes S_1 und S_2 die beiden Wärmetauscherseiten benannt werden. Die Wärmeübergangskoeffizienten sind gemäß den Kapiteln 5.4 bis 5.6 zu berechnen.

$$U = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_{S_1}} + \frac{1}{\alpha_{S_2}} + \frac{s_{PWT}}{\lambda_{PWT}}} \quad \text{Gl. 5-5}$$

5.2 Geometrie des Wärmetauschers

Bei den angenommenen Wärmetauschern handelt es sich um Plattenwärmetauscher mit Winkel-Wellen-Prägung (siehe Abbildung 5-3). Die Größe der einzelnen Wärmetauscherplatten ist durch die Breite B_{PWT} und die Länge L_{PWT} vom Hersteller vorgegeben. Durch Aneinanderreihen einer Anzahl von Platten, kann die Wärmetauscherfläche A_{PWT} angepasst werden. Eine Oberflächenvergrößerung ergibt sich durch die Winkel-Wellen-Prägung, die sich durch ein sinusförmiges Wellenmuster mit der Amplitude \hat{a} und der Wellenlänge Λ auszeichnet, welches in einem oder in mehreren Streifen der Breite B auf der Platte eingeprägt ist und um den Winkel φ gegen die Hauptströmungsrichtung geneigt ist.

Aus diesen vom Hersteller angegebenen Werten lässt sich die Geometrie des Wärmetauschers berechnen. Hierbei wird auf das Kapitel „Mm – Druckverlust und Wärmeübergang in Plattenwärmeübertragern“ des VDI-Wärmeatlas (2006) Bezug genommen.

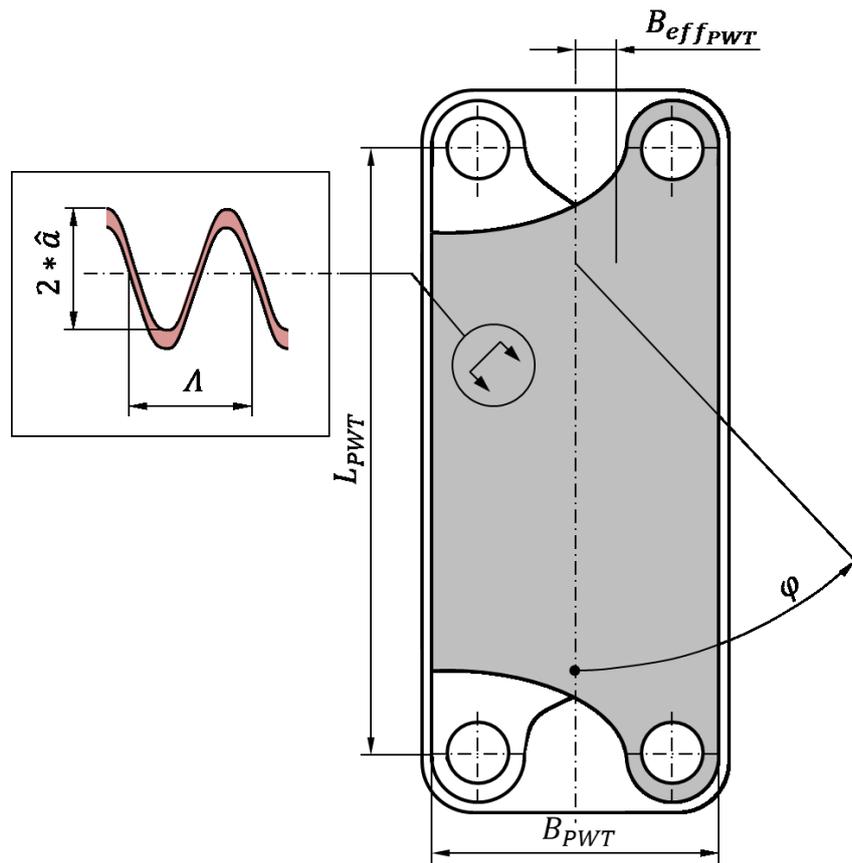


Abbildung 5-3: Plattenwärmetauscher mit Winkel-Wellen-Prägung (vgl. VDI-Wärmeatlas, 2006, S. Mm 1)

Anhand der Wellenzahl X (Gl. 5-6) kann man den Flächenvergrößerungsfaktor ϕ ermitteln (Gl. 5-7), welcher die geprägte Oberfläche mit der projizierten Plattenfläche vergleicht.

$$X = 2 * \pi * \frac{\hat{a}}{\Lambda} \quad \text{Gl. 5-6}$$

$$\phi \approx \frac{1}{6} * \left(1 + \sqrt{1 + X^2} + 4 * \sqrt{1 + X^2/2} \right) \quad \text{Gl. 5-7}$$

Legt man nun vorerst die Anzahl der Platten fest, kann die Fläche für die Wärmeübertragung A_{PWT} berechnet werden (Gl. 5-8).

$$A_{PWT} = (\text{Platten} - 2) * B_{PWT} * L_{effPWT} * \phi \quad \text{Gl. 5-8}$$

Für die weiteren Berechnungen benötigt man auch noch den hydraulischen Durchmesser d_h (Gl. 5-9) und den Abstand zweier Kreuzungspunkte L (Gl. 5-10).

$$d_h = 4 * \hat{a} / \phi \quad \text{Gl. 5-9}$$

$$L = \frac{\Lambda}{\sin(2 * \varphi)} \quad \text{Gl. 5-10}$$

5.3 Strömungskennzahlen

Um den Wärmedurchgangskoeffizienten (U -Wert) eines Wärmetauschers berechnen zu können muss der Wärmeübergangskoeffizient auf beiden Fluidseiten berechnet werden. Bei den zwei Lösungswärmetauschern strömt beidseitig eine Lösung mit unterschiedlicher Konzentration. Beim Desorber, Absorber und Überhitzer wird eine der Seiten mit Wasser durchströmt.

5.3.1 Strömungskennzahlen der Lösungsseite

Die Stoffdaten der Lösung können anhand von vorhandenen Stoffdatenbanken für $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$, bzw. durch die unter Kapitel 9.2.1 und 9.2.2 vorgestellten Zustandsgleichungen berechnet werden. Durch die Reinheit des Ammoniaks in der Dampfphase können bei $\text{NH}_3/\text{LiNO}_3$ und NH_3/NaSCN für den Kältemittelkreislauf die Stoffdaten aus der Ammoniak-Datenbank verwendet werden. Werte für $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ sind in den EES-Stoffdatenbanken (zwei Stoffdatenbanken: die in EES integrierte Stoffdatenbank „NH3H2O“ und eine Stoffdatenbank basierend auf den Daten von Conde Engineering (2006)) für die flüssige oder gasförmige Phase getrennt voneinander angegeben. Die Indizes „L“ und „G“ beziehen sich in den Berechnungen auf die Aggregatzustände flüssig (lat. liquidus) und gasförmig (lat. gasiformis).

Es muss zunächst die Prandtl-Zahl der Lösung berechnet werden. Diese lässt sich aus der dynamischen Viskosität, spezifischen Wärmekapazität und thermischen Leitfähigkeit der flüssigen und gasförmigen Phase der Lösung ermitteln (Gl. 5-11). Für die einphasige Strömung berechnet man die Prandtl-Zahl, indem man den Dampfgehalt q auf 0 (flüssig) oder 1 (gasförmig) setzt.

$$Pr = \{[\eta_G * q + \eta_L * (1 - q)] * [c_{pG} * q + c_{pL} * (1 - q)]\} * \frac{1000}{\lambda_G * q + \lambda_L * (1 - q)} \quad \text{Gl. 5-11}$$

Die Reynolds-Zahl Re der Lösung erhält man durch Gl. 5-16, nachdem man die Strömungsquerschnitte der beiden Wärmetauscherseiten (Gl. 5-12 und Gl. 5-13), die Strömungsgeschwindigkeit \dot{v} (Gl. 5-14) und die kinematischen Viskosität ν (Gl. 5-15) berechnet hat. Die Indizes S_1 und S_2 beziehen sich dabei auf die beiden Wärmetauscherseiten. Für das Berechnen des einphasigen Zustandes ist der Strömungsdampfgehalt auf 0 bzw. 1 zu stellen. Bei unterkühltem oder überhitztem Zustand können bei $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ die Stoffdaten nach Conde Engineering (2006) berechnet werden. Für $\text{NH}_3/\text{LiNO}_3$ und NH_3/NaSCN werden Stoffdaten im überhitzten Bereich über die Ammoniak-Datenbank berechnet. Da für den unterkühlten Bereich für diese Stoffgemische keine Stoffdaten vorhanden sind, müssen die Zustandsgleichungen für den Sättigungszustand verwendet werden. Besonders Viskositätswerte könnten demnach ungenau sein.

$$A_{S_1} = 2 * \left[\frac{\text{Platten} - 1}{2} \right] * \hat{a} * B_{PWT} \quad \text{Gl. 5-12}$$

$$A_{S_2} = 2 * \left[\frac{\text{Platten} - 1}{2} \right] * \hat{a} * B_{PWT} \quad \text{Gl. 5-13}$$

$$\dot{v} = \frac{\dot{m}_{PWT}}{\frac{1}{\frac{q}{\rho_G} + \frac{1-q}{\rho_L}} * A} \quad \text{Gl. 5-14}$$

$$\nu = \frac{\eta_G * q + \eta_L * (1 - q)}{\frac{1}{\frac{q}{\rho_G} + \frac{1-q}{\rho_L}}} \quad \text{Gl. 5-15}$$

$$Re = \frac{\dot{v} * d_h}{\nu} \quad \text{Gl. 5-16}$$

Zusätzlich wird die Massenstromdichte \dot{m}_{PWT}^d für Gl. 5-27 benötigt (Gl. 5-17).

$$\dot{m}_{PWT}^d = \frac{\dot{m}_{PWT}}{A} \quad \text{Gl. 5-17}$$

5.3.2 Strömungskennzahlen der Wasserseite

Auf der Wasserseite werden durch die gleichen Formeln, wie sie für die Lösungsseite gelten, die Strömungskennzahlen berechnet. Der Massenstrom bzw. der Druck des Wassers ist so eingestellt, dass es zu keiner Verdampfung bei der Wärmeübertragung kommt. Dies ist vor allem für den Heißdampfkühler wichtig. Somit beträgt der Strömungsdampfgehalt q stets Null (eigentlich unterkühlt). Stoffdaten für Wasser können aus der EES-Stoffdatenbank übernommen werden.

5.4 Einphasige Wärmeübertragung in Plattenwärmetauschern

Bei der Berechnung wurde nach dem Kapitel „Mm – Druckverlust und Wärmeübergang in Plattenwärmeübertragern“ des VDI-Wärmeatlas (2006) vorgegangen. Eine Wärmeübertragung bei einphasiger Strömung kommt im Absorber und Desorber jeweils auf der Wasserseite vor. Bei der folgenden Berechnung muss zwischen einer laminaren und turbulenten Strömung unterschieden werden. Die Berechnung des Wärmeübergangskoeffizienten ist mit einer Ermittlung des Druckverlustbeiwertes verbunden. Lösung- und Wasserseite können durch dieselben Formeln berechnet werden.

a) laminare Strömung

Von laminarer Strömung kann ausgegangen werden, wenn die Reynolds-Zahl den Wert 2000 nicht überschreitet. Zunächst berechnet man die Druckverlustbeiwerte für Prägungswinkel von 0 (Gl. 5-18) und 90 Grad (Gl. 5-20).

$$\varphi = 0^\circ$$

$$\xi_{0^\circ} = \frac{B_0}{Re} \quad \text{Gl. 5-18}$$

Die Konstante B_0 berechnet sich für sinusförmige Kanäle nach Fischer und Martin (1997) (siehe Gl. 5-19).

$$B_0 = 96 * \left[1 - 0,173 * \left(\frac{2 * \hat{a}}{2 * \hat{a} + \Lambda} \right)^2 - 1,681 * \left(\frac{2 * \hat{a}}{2 * \hat{a} + \Lambda} \right)^3 + 2,399 * \left(\frac{2 * \hat{a}}{2 * \hat{a} + \Lambda} \right)^4 - 0,841 * \left(\frac{2 * \hat{a}}{2 * \hat{a} + \Lambda} \right)^5 \right] \quad \text{Gl. 5-19}$$

$\varphi = 90^\circ$

$$\xi_{1,0} = \frac{597}{Re} + 3,85 \quad \text{Gl. 5-20}$$

b) turbulente Strömung

Von einer turbulenten Strömung kann ausgegangen werden, wenn die Reynolds-Zahl den Wert 2000 überschreitet. Zunächst berechnet man die Druckverlustbeiwerte für Prägungswinkel von 0 (Gl. 5-21) und 90 Grad (Gl. 5-22).

$\varphi = 0^\circ$

$$\xi_{0^\circ} = \frac{1}{(1,8 * \log Re - 1,5)^2} \quad \text{Gl. 5-21}$$

$\varphi = 90^\circ$

$$\xi_{1,0} = \frac{39}{Re^{0,289}} \quad \text{Gl. 5-22}$$

Gl. 5-18 bis Gl. 5-22 müssen entweder für laminare oder für turbulente Strömung gelöst werden. Die nachfolgenden Rechenschritte erfolgen für die Berechnung der zwei Strömungsarten wieder auf die gleiche Weise. Der Druckverlustbeiwert $\xi_{1,0}$ wurde bereits berechnet. Sind die Wellenmuster von nacheinander liegenden Platten um 180° phasenverschoben, so berühren sich die Kämme und der Durchfluss ist vollkommen versperrt. Der Druckverlustbeiwert für den Grenzfall der welligen Längsströmung wird daher anhand empirischer Daten näherungsweise durch Gl. 5-23 berechnet.

$$\xi_{90^\circ} = 3,8 * \xi_{1,0} \quad \text{Gl. 5-23}$$

Liegt ein gekreuztes Wellenmuster vor ($0^\circ < \varphi < 90^\circ$), so muss der Druckverlustbeiwert durch Gl. 5-24 berechnet werden (ξ_{90° muss der Gl. 5-23 entnommen werden).

$$\xi = \left(\frac{1}{\frac{\cos \varphi}{\sqrt{0,18 * \tan \varphi + 0,36 * \sin \varphi + \frac{\xi_{0^\circ}}{\cos \varphi}} + \frac{1 - \cos \varphi}{\sqrt{\xi_{90^\circ}}}} \right)^2 \quad \text{Gl. 5-24}$$

Mit der Nusselt-Zahl aus Gl. 5-25 kann der Wärmeübergangskoeffizient α berechnet werden. η_{Wand} ist dabei die dynamische Viskosität der Lösung an der Wand. Vereinfacht wird angenommen, dass bei kleinen Temperaturdifferenzen im Wärmetauscher die Temperatur der

Wand, der der Lösung entspricht und man setzt η_{Wand} gleich der dynamischen Viskosität der Lösung. Somit ist der Term „ $[\eta_G * q + \eta_L * (1 - q)]/\eta_{Wand}$ “ gleich 1. Mit Gl. 5-26 kann der Wärmeübergangskoeffizient berechnet werden.

$$Nu = 0,122 * \sqrt[3]{Pr} * \sqrt[6]{\frac{\eta_G * q + \eta_L * (1 - q)}{\eta_{Wand}}} * [\xi * Re^2 * \sin(2 * \varphi)]^{0,374} \quad \text{Gl. 5-25}$$

$$\alpha = Nu * \frac{\lambda_G * q + \lambda_L * (1 - q)}{d_h} \quad \text{Gl. 5-26}$$

5.5 Wärmeübertragung in Plattenwärmetauschern mit Strömungssieden

Die folgende Berechnung wurde für die Lösungsseite des Desorbers angewendet und folgt dem Berechnungsvorschlag des Kapitels „Hbb – Strömungssieden gesättigter Flüssigkeiten“ aus dem VDI-Wärmeatlas (2006). In Annäherung an einen Plattenwärmetauscher wurde dabei ein Strömungssieden in senkrechten Rohren angenommen.

Beschreibung der Indizes:

i	Komponente (allgemein)	
K_1	Komponente 1 (Kältemittel)	→ NH ₃
K_2	Komponente 2 (Lösungsmittel)	→ H ₂ O, LiNO ₃ oder NaSCN

5.5.1 Art des Strömungssiedens

Beim Strömungssieden können grundsätzlich drei Arten von Sieden auftreten: konvektives Sieden, Blasensieden und Filmsieden. Die Siedekurve nach Nukiyama (Abbildung 5-4), in der die übertragene Wärmestromdichte über der Wandüberhitzung ($\Delta T_{Wand} = T_{Wand} - T_{sieden}$) aufgetragen wird, zeigt diese Bereiche. Aufgrund der beschränkten Wandüberhitzung kann im gegebenen Fall Filmsieden ausgeschlossen werden. Dieses Diagramm gilt in dieser Form nur für Reinstoffe. Bei einem Zweistoffgemisch wird zunächst die flüchtigere Komponente verdampfen. Damit ändert sich die Zusammensetzung der flüssigen Phase und in Folge dessen auch deren Siedepunkt. Dadurch wird die Wandüberhitzung limitiert.

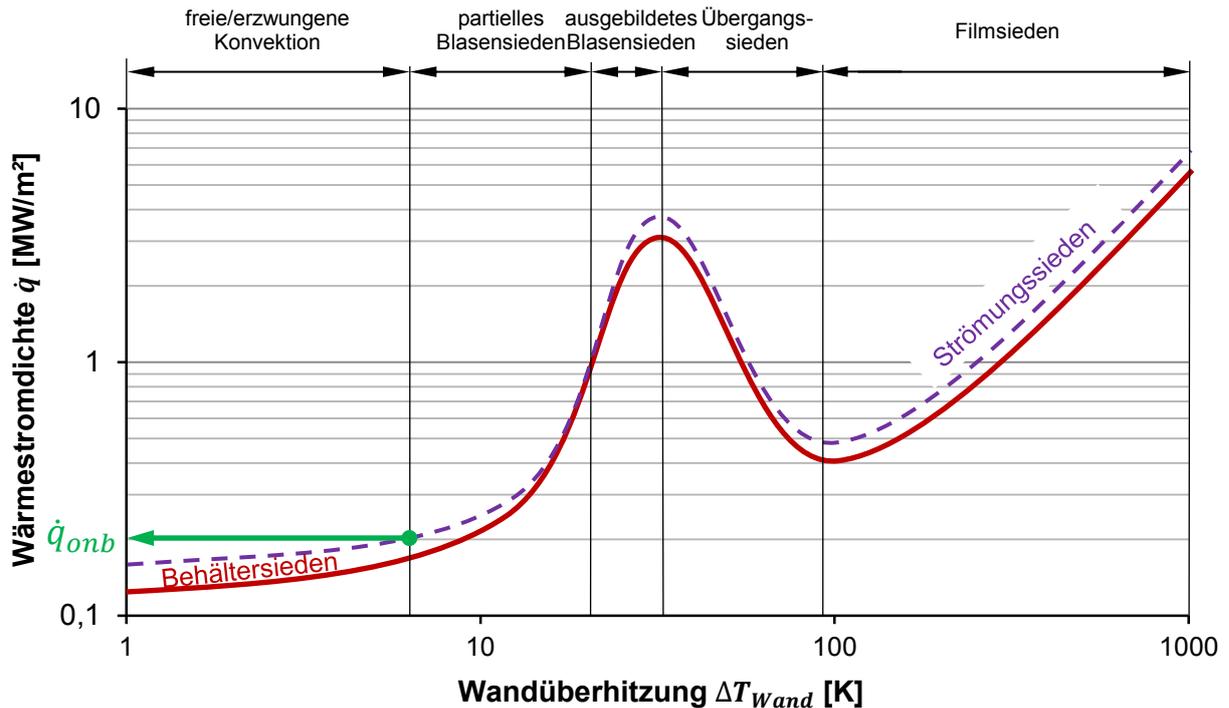


Abbildung 5-4: beispielhafter Verlauf der Siedekurve von Nukiyama (vgl. Maurus, 2003, S. 8)

Blasensieden ist erst dann möglich, wenn eine bestimmte Wandüberhitzung bzw. eine bestimmte Wärmestromdichte \dot{q}_{onb} gegeben ist. Näherungsweise kann diese Wärmestromdichte durch Gl. 5-27 bestimmt werden.

$$\dot{q}_{onb} = \frac{2 * \sigma * T_s * \alpha_L}{r_{kr} * \tilde{\rho}_G * \Delta \tilde{h}_v} \quad \text{Gl. 5-27}$$

α_L ist der lokale einphasige Wärmeübergangskoeffizient, wenn ausschließlich flüssige Lösung mit der Massenstromdichte \dot{m}_{pWT}^d (Gl. 5-17) vorliegen würde. Die zur Berechnung von α_L benötigten Stoffwerte sind die Stoffwerte des flüssigen Arbeitsstoffgemisches. $\tilde{\rho}_G$, die molare Dichte der gasförmigen Phase des Gemisches, muss aus Gl. 5-28 (oder auch $\tilde{\rho}_G = \rho_G / M_G$) berechnet werden. Dafür muss das Gemisch in seine Reinstoffe zerlegt werden. Die molare Dichte der gasförmigen Reinstoffe $\tilde{\rho}_{G_i}$ wird mittels Gl. 5-29 und der Molenbruch \tilde{x}_{K_1} mit Gl. 5-30 aus dem Massenbruch x_{K_1} und den Molmassen der Reinstoffe M_{K_1} und M_{K_2} berechnet.

$$\tilde{\rho}_G = \frac{1}{\frac{\tilde{x}_{K_1}}{\tilde{\rho}_{G_{K_1}}} + \frac{1 - \tilde{x}_{K_1}}{\tilde{\rho}_{G_{K_2}}}} \quad \text{Gl. 5-28}$$

$$\tilde{\rho}_{G_i} = \frac{\rho_{G_i}}{M_i} \quad \text{Gl. 5-29}$$

$$\tilde{x}_{K_1} = \frac{x_{K_1} * \frac{M_{K_2}}{M_{K_1}}}{1 - x_{K_1} * \left(1 - \frac{M_{K_2}}{M_{K_1}}\right)} \quad \text{Gl. 5-30}$$

$\Delta\tilde{h}_v$, die molare Verdampfungsenthalpie, berechnet sich nach Gl. 5-44. Die Oberflächenspannung σ für $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ wurde gemäß Conde Engineering (2006) vorgegeben. Für $\text{NH}_3/\text{LiNO}_3$ und NH_3/NaSCN waren keine Oberflächenspannungen verfügbar. Da Lithiumbromid und Natriumthiocyanat bei Raumtemperatur Feststoffe sind, konnte die Oberflächenspannung des Arbeitsstoffgemisches auch nicht durch die Berechnung aus den Reinstoffgrößen ermittelt werden (vgl. VDI-Wärmeatlas, 2006, S. Da 26 f). Es wurde aber davon ausgegangen, dass ähnliche Siedezustände bei den verschiedenen Arbeitsstoffgemischen auftreten. Wird die Grenze zum Blasensieden von $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ nicht überschritten, wird davon ausgegangen, dass auch bei den anderen Arbeitsstoffgemischen mit konvektivem Sieden zu rechnen ist.

5.5.2 Ermitteln des Wärmeübergangskoeffizienten

Die vorhandene Wärmestromdichte \dot{q}_{PWT} erhält man, indem man die Wärmetauscherleistung \dot{Q}_{PWT} und die Fläche der Wärmeübertragung A_{PWT} dividiert (Gl. 5-31).

$$\dot{q}_{PWT} = \frac{\dot{Q}_{PWT}}{A_{PWT}} \quad \text{Gl. 5-31}$$

Ist die vorhandene Wärmestromdichte, welche aus Gl. 5-31 berechnet wurde, größer als \dot{q}_{onb} , muss der Wärmeübergangskoeffizient α' nach Gl. 5-32 berechnet werden.

$$\alpha' = \sqrt[3]{\alpha_k^3 + \alpha_B^3} \quad \text{Gl. 5-32}$$

Bei konvektiven Strömungssieden, also wenn \dot{q}_{PWT} kleiner als \dot{q}_{onb} ist, wird α_k aus Gl. 5-34 gleich α' gesetzt.

Táboas et al. (2011) untersuchten den Wärmeübergang beim Sieden von $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ in Plattenwärmetauschern. Ihre experimentellen Untersuchungen zeigten, dass die Wärmeübergangskoeffizienten und Druckverluste, berechnet nach der verwendeten Literatur, teilweise stark von ihren Ergebnissen abweichen. Diese Abweichung wird im gegebenen Modell der Wärmeübergangskoeffizienten durch Multiplikation eines Faktors gemäß Táboas et al. (2011) in Gl. 5-33 für das Stoffgemisch $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ berücksichtigt. Bei den anderen Stoffgemischen wurde α gleich α' gesetzt. Für eine Bestimmung eines etwaigen Faktors für $\text{NH}_3/\text{LiNO}_3$ und NH_3/NaSCN ist ein Vergleich mit Messergebnissen notwendig.

$$\alpha = 0,41 * \alpha' \quad \text{Gl. 5-33}$$

5.5.3 Konvektives Strömungssieden von Gemischen

Im Gegensatz zur Berechnung des Wärmeübergangs beim Blasensieden von Gemischen, ist beim konvektiven Strömungssieden keine Betrachtung der Reinstoffe notwendig. Allerdings muss hier zwischen flüssiger und gasförmiger Phase unterschieden werden. Steht fest, ob es sich um laminare oder turbulente Strömung handelt, kann aus Gl. 5-26 der

Wärmeübergangskoeffizient für die flüssige α_L und für die gasförmige α_G Phase berechnet werden, indem man den Strömungsdampfgehalt q dieser und der vorangegangenen Gleichungen zunächst mit 0 und dann mit 1 festlegt. Die einphasigen Wärmeübergangskoeffizienten müssen danach in Gl. 5-34 eingesetzt werden. Diese Gleichung berechnet den konvektiven Wärmeübergangskoeffizienten in Abhängigkeit der Dampfzahl q im jeweiligen Abschnitt.

$$\alpha_k = \alpha_L * \left[(1 - q)^{0,01} * \left[(1 - q)^{1,5} + 1,9 * q^{0,6} * \left(\frac{\rho_L}{\rho_G} \right)^{0,35} \right]^{-2,2} + q^{0,01} * \left\{ \frac{\alpha_G}{\alpha_L} * \left[1 + 8 * (1 - q)^{0,7} * \left(\frac{\rho_L}{\rho_G} \right)^{0,67} \right]^{-2} \right\}^{1/2} \right] \quad \text{Gl. 5-34}$$

5.5.4 Blasensieden von Gemischen

Da es sich bei dem zu untersuchenden Fluid um ein Zweistoffgemisch handelt, mussten zunächst die Wärmeübertragungs-Werte bei Blasensieden für die Reinstoffe berechnet werden, bevor diese zusammengefügt werden. Der Wärmeübergangskoeffizient bei Blasensieden im senkrechten aufwärtsdurchströmten Rohr berechnet sich durch Gl. 5-35.

$$\alpha_{B_i} = \alpha_{0_i} * \left\{ C_{F_i} * \left(\frac{\dot{q}_{PWT}}{\dot{q}_{0_i}} \right)^{n_i} * \left[2,816 * p_{R_i}^{0,45} + \left(3,4 + \frac{1,7}{1 - p_{R_i}^7} \right) * p_{R_i}^{3,7} \right] * \left(\frac{d_0}{d_h} \right)^{0,4} * \left(\frac{R_a}{R_{a_0}} \right)^{0,133} \right\} \quad \text{Gl. 5-35}$$

Wie man die unbekanntenen Terme dieser Gleichung berechnet, wird in den nächsten Schritten erklärt. Diverse Stoffgrößen der Reinstoffe, wie zum Beispiel die Molmasse M_i oder der kritische Druck p_{kr_i} sind bekannt. Die Wärmestromdichten \dot{q}_{0_i} und die normierten Wärmeübergangskoeffizienten α_{0_i} müssen aus Tabellen entnommen werden. Aus den kritischen Drücken p_{kr_i} und dem vorherrschenden Druck im Wärmetauscher p_{PWT} können die reduzierten Drucke p_{R_i} (Gl. 5-36) für die Reinstoffe berechnet werden. Die vorhandene Wärmestromdichte \dot{q}_{PWT} wurde bereits in Gl. 5-31 berechnet.

$$p_{R_i} = p_{PWT} / p_{kr_i} \quad \text{Gl. 5-36}$$

Damit können die Exponenten der Wärmestromdichte n_i gemäß Gl. 5-37 für anorganische Stoffe berechnet werden.

$$n_i = 0,8 - 0,1 * 10^{(0,76 * p_{R_i})} \quad \text{Gl. 5-37}$$

Die C_{F_i} -Werte erhält man durch den Vergleich der Molmassen M_i der Reinstoffe mit der Molmasse von Helium (siehe Gl. 5-38).

$$C_{F_i} = 0,435 * \left(\frac{M_i}{M_{H_2}} \right)^{0,27} \quad \text{Gl. 5-38}$$

Da nun die Wärmeübergangskoeffizienten der Reinstoffe berechnet sind, konnten diese zusammengeführt werden. α_{id_B} ist der Wärmeübergangskoeffizient des Zweistoffgemisches beim Blasensieden in einem senkrecht durchströmten Rohr und wird durch Gl. 5-39 berechnet. Die Werte x_i stellen die Massenkonzentrationen der Komponenten in der flüssigen Phase dar.

$$\alpha_{id_B} = \frac{1}{\frac{x_{K_1}}{\alpha_{BK_1}} + \frac{1-x_{K_1}}{\alpha_{BK_2}}} \quad \text{Gl. 5-39}$$

Bei einem zeotropen Gemisch muss weiters Gl. 5-40 angewendet werden. Dabei kann der Term „ B_0/β_L “ mit $5 \cdot 10^3$ s/m angenommen werden.

$$\alpha_B = \frac{\alpha_{id_B}}{1 + \frac{\alpha_{id_B}}{\dot{q}_{PWT}} * \Delta T_{bp} * \left(1 - e^{\frac{-B_0 * \dot{q}_{PWT}}{\beta_L * \tilde{\rho}_L * \Delta \tilde{h}_v}}\right)} \quad \text{Gl. 5-40}$$

Die molare Dichte der flüssigen Phase der Lösung lässt sich durch Gl. 5-41 (oder durch $\tilde{\rho}_L = \rho_L/M_L$) berechnen. Das Molvolumen der Reinstoffe \tilde{v}_i wird aus Gl. 5-42 ermittelt.

$$\tilde{\rho}_L = \frac{1}{x_{K_1} * \tilde{v}_{K_1} + (1-x_{K_1}) * \tilde{v}_{K_2}} \quad \text{Gl. 5-41}$$

$$\tilde{v}_i = \frac{M_i}{\rho_i} \quad \text{Gl. 5-42}$$

Die molare Verdampfungsenthalpie der Lösung $\Delta \tilde{h}_v$ kann man durch vorheriges Ausrechnen der Molmasse der flüssigen und gasförmigen Lösung (Gl. 5-43) aus Gl. 5-44 ermitteln.

$$M = x_{K_1} * M_{K_1} + (1-x_{K_1}) * M_{K_2} \quad \text{Gl. 5-43}$$

$$\Delta \tilde{h}_v = h_G * M_G - h_L * M_L \quad \text{Gl. 5-44}$$

ΔT_{bp} stellt den maximalen Temperaturgleit dar und lässt sich durch die Temperaturdifferenz der gesättigten gasförmigen und der gesättigten flüssigen Lösung beim ND-Niveau berechnen (Gl. 5-45). In Abbildung 5-5 wird ΔT_{bp} anhand eines isobaren Siedediagrammes erklärt.

$$\Delta T_{bp} = \left| t_{sat_{q=1}} - t_{sat_{q=0}} \right| \quad \text{Gl. 5-45}$$

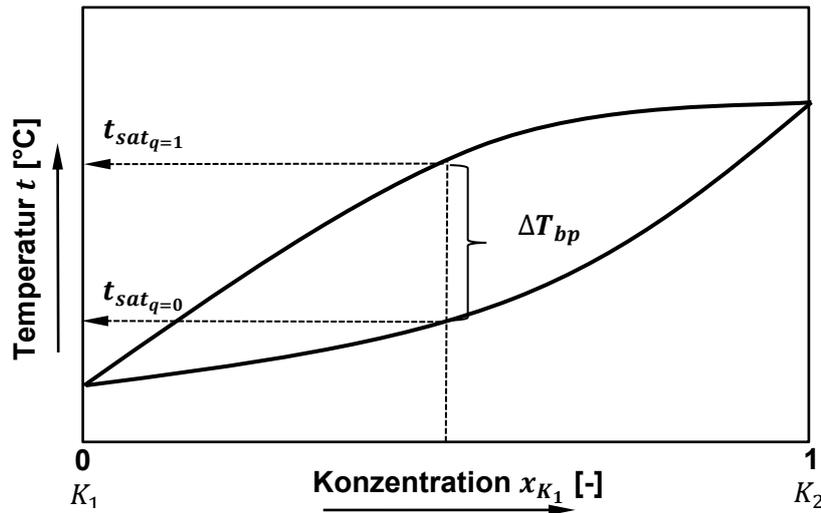


Abbildung 5-5: Temperaturdifferenz der gesättigten gasförmigen und der gesättigten flüssigen Lösung (für Gl. 5-45)

5.6 Wärmeübertragung in Plattenwärmetauschern bei Kondensation

Diese Berechnung musste für die Lösungsseite des Absorbers angewendet werden. Man kann bei der Kondensation näherungsweise die gleichen Berechnungsschritte wie beim konvektiven Strömungssieden (Kapitel 5.5) anwenden oder man verwendet die Berechnung nach Boyko und Kruzhilin (1967).

$$\alpha = \alpha_L \sqrt{1 + \frac{\rho_L - \rho_G}{\rho_G} * q} \quad \text{Gl. 5-46}$$

α_L ist der Wärmeübergangskoeffizient, wenn eine einphasige flüssige Lösung vorliegen würde. Dieser Wert kann aus Gl. 5-26 berechnet werden, indem man in den vorausgehenden Gleichungen die Dampfzahl q gleich Null setzt.

Um die verschiedenen Berechnungsarten vergleichen zu können, wurde der Verlauf des Wärmedurchgangskoeffizienten über der Dampfzahl am Beispiel eines Absorptionsvorganges in Abbildung 5-6 für $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ dargestellt. Es wurde ein Dampfgehalt von 0,6 und eine Temperatur von 110°C am Eintritt in den Absorber angenommen. Der Wärmedurchgangskoeffizient wurde zusätzlich für verschiedene Absorberdrücke berechnet. Die Berechnung nach Boyko und Kruzhilin (1967) (Gl. 5-46) weist die höchsten Wärmedurchgangskoeffizienten auf. Nach Multiplikation mit dem Faktor von Táboas et al. (2011) (Gl. 5-33) kommt man zu einer Annäherung der Ergebnisse an die im Kapitel 5.5 vorgestellte Berechnung für konvektives Strömungssieden. Das Zusammenführen der Berechnung nach Boyko und Kruzhilin (1967) sowie dem Korrekturfaktor gemäß Táboas et al. (2011) wurde in der Literatur nicht erwähnt und dient bei dieser Betrachtung nur als Vergleich.

Bei der folgenden Betrachtung des Wärmedurchgangskoeffizienten musste ebenso der Wärmeübergangskoeffizient auf der Wasserseite berücksichtigt werden. Aufgrund gleicher Randbedingungen kann hier von ähnlichen Werten ausgegangen werden.

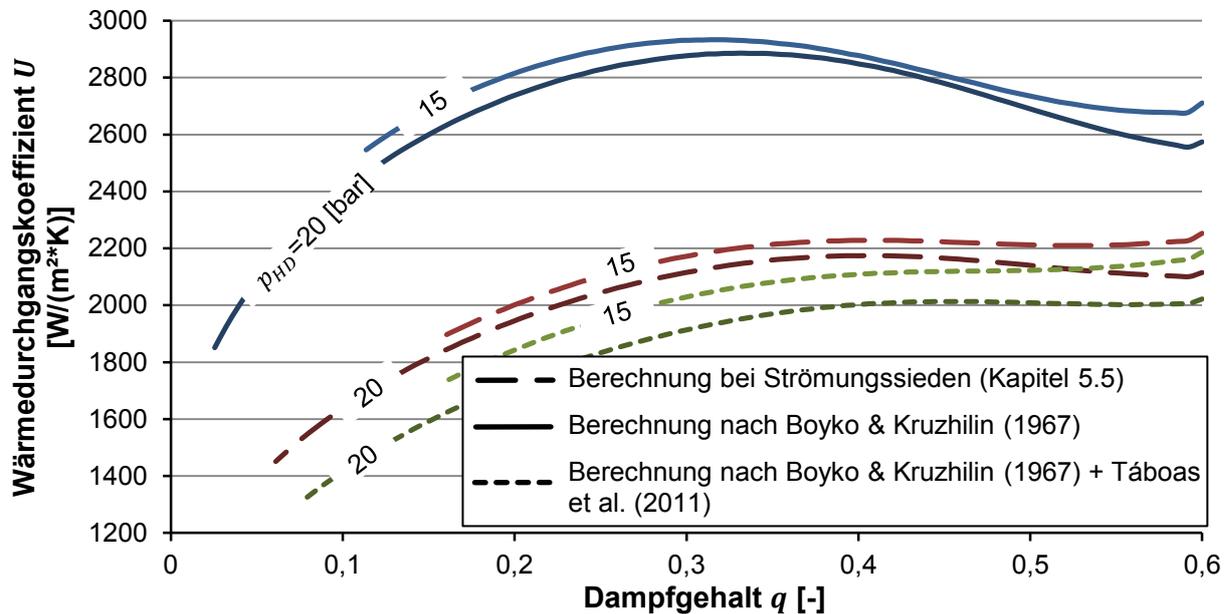


Abbildung 5-6: Vergleich der Verläufe der Wärmedurchgangskoeffizienten im Absorber über der Dampfzahl bei unterschiedlicher Berechnung der Wärmeübergangskoeffizienten (NH₃/H₂O)

Der niedrige Wärmedurchgangskoeffizient aus der Berechnung nach Kapitel 5.5 und der geringe Unterschied zur Berechnung gemäß Boyko, Kruzhilin (1967) und Táboas et al. (2011), ist Grund dafür, dass im Rahmen dieser Arbeit die erstgenannte Berechnungsart angewendet wurde.

5.7 Modell von Silver

Nordtvedt (2005) hat in seiner Arbeit die Wärmeübergangskoeffizienten der zweiphasigen Lösungen mit dem Modell von Silver (1947) dem Absorptions-/Desorptionsprozess angepasst (siehe Gl. 5-47 und Gl. 5-48). Silver entwickelte eine Methode zur Ableitung eines allgemeinen Wärmeübergangskoeffizienten für die Kondensation von Mehrstoffgemischen. Sardesai et al. (1982) untersuchten das Silver-Modell und schlugen dessen Anwendung sowohl bei der Kondensation als auch beim Sieden vor. Durch die Annahme, dass die Änderung der fühlbaren Wärme der gesättigten Gasmischung auch im Gasfilm stattfinden muss, wird mit diesem Modell der gaseitige Wärmeübergangswiderstand berücksichtigt (vgl. Webb, 2011).

$$\alpha_{effKond} = \left(\frac{1}{\alpha_{FilmKond}} + \frac{Z_S}{\alpha_G * C_f * \theta} \right)^{-1} \quad \text{Gl. 5-47}$$

$$\alpha_{effSieden} = \left(\frac{1}{\alpha_{FilmSieden}} + \frac{Z_S}{\alpha_G * C_f} \right)^{-1} \quad \text{Gl. 5-48}$$

$\alpha_{Film_{Kond}}$ bzw. $\alpha_{Film_{Sieden}}$ sind dabei zweiphasige Wärmeübergangskoeffizienten aus Gl. 5-32 bzw. Gl. 5-34. Der Faktor Z_S berücksichtigt den sensiblen Wärmetransport in die Gasphase oder von der Gasphase. C_f ist ein Korrekturfaktor für die Erweiterung der Dampf-Flüssigkeit-Grenzfläche und θ ist ein Korrekturfaktor, der den Einfluss des Kondensatmassenflusses berücksichtigt. α_G ist der Wärmeübergangskoeffizient in der Gasphase.

Der Faktor Z_S ergibt sich aus dem Verhältnis des fühlbaren Wärmestromes in der Gas-Flüssigkeit-Grenzschicht zum gesamten Wärmestrom durch die Flüssigphase. Wie in Gl. 5-49 zu sehen ist, kann Z_S über den Gradienten der Kondensationskurve $\frac{dT}{dh}$ berechnet werden.

$$Z_S = \frac{\dot{q}_g}{\dot{q}} = q * c_{pG} * \frac{dT}{dh} \quad \text{Gl. 5-49}$$

Der Kondensatmassenfluss verfälscht das Temperaturprofil derart, dass der fühlbare Wärmefluss \dot{q}_G reduziert wird. Der Korrekturfaktor θ kann mittels Gl. 5-50 berechnet werden.

$$\theta = \frac{A_a}{e^{A_a} - 1} \quad \text{Gl. 5-50}$$

Der darin vorkommende Ackermann-Faktor A_a lässt sich aus der Kondensatmassenstromdichte \dot{m}_{Kond}^d an der Dampf-Flüssigkeits-Grenzschicht berechnen (Gl. 5-51 und Gl. 5-52).

$$A_a = \frac{\dot{m}_{Kond}^d * c_{pG}}{\alpha_G} \quad \text{Gl. 5-51}$$

$$\dot{m}_{Kond}^d = \frac{\dot{m}_{PWT}}{A} * (q_{ein} - q_{aus}) \quad \text{Gl. 5-52}$$

θ nimmt einen Wert zwischen 0 und 1 an. Ein Wert von 1 sagt aus, dass kein Widerstand auf den Stofftransport in der Gasphase ausgeübt wird. Der Korrekturfaktor C_f wird nach einem Vorschlag von Price und Bell (1974) für die Erweiterung der Dampf-Flüssigkeit-Phasengrenzfläche mit der Erweiterung des Wärmeübergangskoeffizienten in der Dampfphase berechnet (siehe Gl. 5-53). C_f ist nach unten mit dem Wert 1 für glatte Oberflächen beschränkt.

$$C_f = \left[\frac{(dP/dL)_f}{(dP/dL)_{f,G}} \right]^{0,445} \quad \text{Gl. 5-53}$$

Wie sich die Anwendung des Modells nach Silver (1947) auf den Verlauf des Wärmedurchgangskoeffizienten im Desorber und Absorber auswirkt, zeigt Abbildung 5-7 und Abbildung 5-8. Als Arbeitsstoffgemisch wurde dabei $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ eingesetzt. Beim Absorber wurde am Eintritt eine Dampfzahl von 0,6, ein Druck von 20 bar und eine Temperatur von 110°C festgelegt. Das Gemisch bei Eintritt in den Desorber hat einen Druck von 3 bar und eine Temperatur von 50°C .

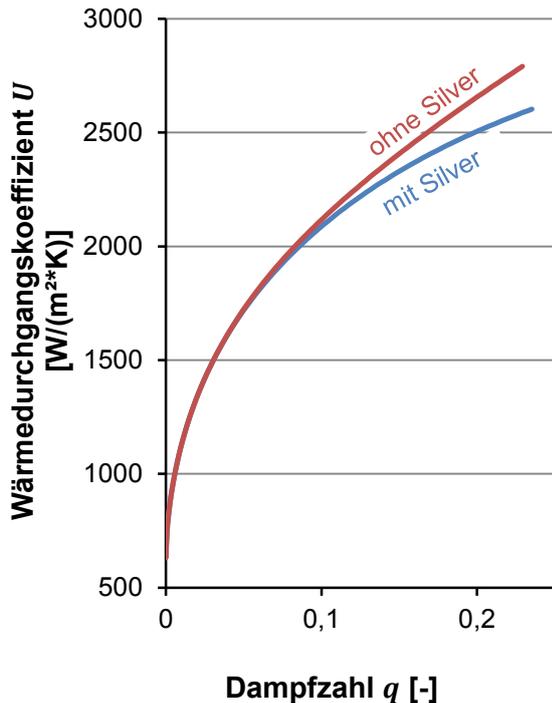


Abbildung 5-7: Vergleich der Verläufe der Wärmedurchgangskoeffizienten im Desorber ($\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$) über die Dampfbzahl mit, und ohne Anwendung des Modells nach Silver (1947)

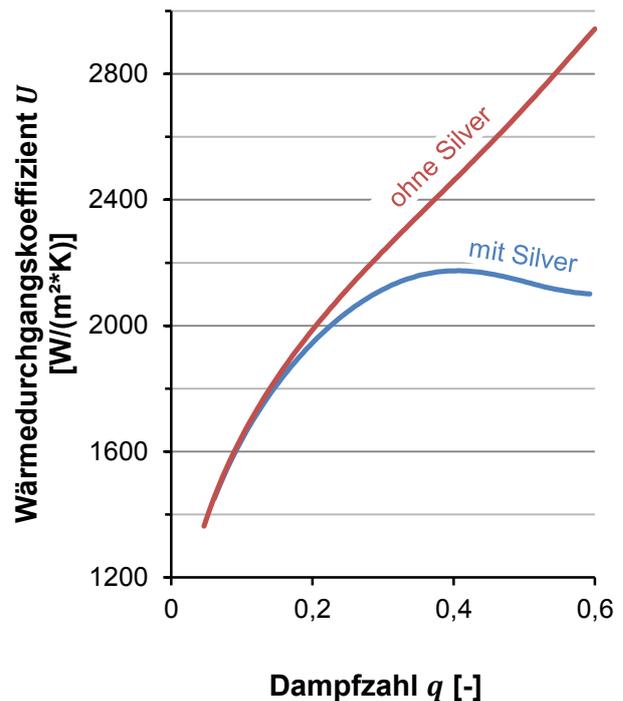


Abbildung 5-8: Vergleich der Verläufe der Wärmedurchgangskoeffizienten im Absorber ($\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$) über die Dampfbzahl mit, und ohne Anwendung des Modells nach Silver (1947)

Es ist sehr gut zu erkennen, dass vor allem bei einem höheren Dampfgehalt der Wärmeübergangswiderstand gemäß Silver (1947) einen Einfluss auf die U -Wert-Berechnung besitzt. Das kommt hier vor allem im Absorber aufgrund des höheren Dampfgehalts zum Tragen.

5.8 Druckverlust

Der Druckverlust im Plattenwärmetauscher wurde auf zwei verschiedene Arten gerechnet. Erstens nach Vorgabe des VDI-Wärmeatlas (2006) und zweitens mit dem Lockhart-Martinelli-Modell. Die verwendeten Druckverlustbeiwerte wurden einheitlich nach dem Kapitel „Hbb – Strömungssieden gesättigter Flüssigkeiten“ aus dem VDI-Wärmeatlas (2006) für den einphasigen Strömungszustand berechnet (siehe Kapitel 5.4).

5.8.1 Druckverlust in durchströmten Verdampferrohren

Die Berechnung folgt teilweise dem Kapitel „Lbc – Druckverlust in durchströmten Verdampferrohren“ aus dem VDI-Wärmeatlas (2006). Die Berechnung wurde auch auf den Kondensationsvorgang im Absorber angewendet.

Der Druckverlust Δp in durchströmten Verdampferrohren ist aus drei Anteilen zusammengesetzt (Gl. 5-54), nämlich aus dem Reibungsdruckverlust $\Delta p_{Reibung}$, dem statischen Druckverlust $\Delta p_{statisch}$ und der Druckänderung aufgrund der Beschleunigung $\Delta p_{Beschleunigung}$. Der statische Anteil ist abhängig von der Bauform und kann in dieser Berechnung vernachlässigt werden.

$$\Delta p = \Delta p_{Reibung} \mp \Delta p_{statisch} + \Delta p_{Beschleunigung} \quad \text{Gl. 5-54}$$

Der Reibungsanteil kann aus der allgemein gültigen Gl. 5-55, angewandt für Plattenwärmetauscher, berechnet werden. Durch die Phasenänderung ändert sich die Strömungsgeschwindigkeit \dot{v} . Der Druckverlustbeiwert wurde bereits bei der Betrachtung des Wärmeübergangs berechnet und kann aus Kapitel 5.4 mittels Durchführung einer linearen Interpolation in Abhängigkeit der Dampfzahl zwischen den einphasigen Druckverlustbeiwerten ermittelt werden.

$$\xi = \frac{2 * \Delta p_{Reibung} * d_h}{\rho * \dot{v}^2 * H_{effPWt}} \rightarrow \Delta p_{Reibung} = \frac{\xi * \rho * \dot{v}^2 * H_{effPWt}}{2 * d_h} \quad \text{Gl. 5-55}$$

Für den Beschleunigungsanteil kann die allgemein gültige Gl. 5-56 verwendet werden.

$$\Delta p_{Beschleunigung} = \dot{m}_{PWt}^d \cdot \left(\frac{1}{\rho_{aus}} - \frac{1}{\rho_{ein}} \right) \quad \text{Gl. 5-56}$$

5.8.2 Druckverlust nach Lockhart-Martinelli

Das Modell nach Lockhart und Martinelli (1968) dient zur Druckverlustberechnung bei Zweiphasenströmung. Die Genauigkeit wird von Huhn und Wolf (1975) mit $\pm 50\%$ angegeben. Zunächst wird der Druckverlust der flüssigen und gasförmigen Phase (Δp_L und Δp_G) berechnet, indem man in Gl. 5-55 und in den davor zu lösenden Gleichungen jeweils die Stoffwerte der einphasigen Zustände, sowie die Teilmassenströme der flüssigen und gasförmigen Phase einsetzt. Danach muss der Lockhart-Martinelli-Parameter berechnet werden (Gl. 5-57).

$$X_{LM} = \sqrt{\frac{\Delta p_L}{\Delta p_G}} \quad \text{Gl. 5-57}$$

Der Druckverlust der Zweiphasenströmung berechnet sich gemäß Gl. 5-58.

$$\Delta p = \Delta p_L * \phi_L^2 \quad \text{Gl. 5-58}$$

Der darin vorkommende Korrekturfaktor ϕ_L muss ermittelt werden. Dabei wird nach der Form der einphasigen flüssigen und gasförmigen Strömung unterschieden. Der Umschlag von laminarer auf turbulente Strömung erfolgt laut Glück (1988, S. 213) zwischen einer Reynolds-Zahl von 1000 und 2000 und wird in dieser Arbeit, in Anlehnung an Kraume (2004, S. 463), mit 2000 angenommen. Der Korrekturfaktor ϕ_L kann entweder über Abbildung 5-9 nach Glück (1988) grafisch ermittelt oder mit einer Approximationsgleichung von Kraume (2004, S. 463), (Gl. 5-59) berechnet werden.

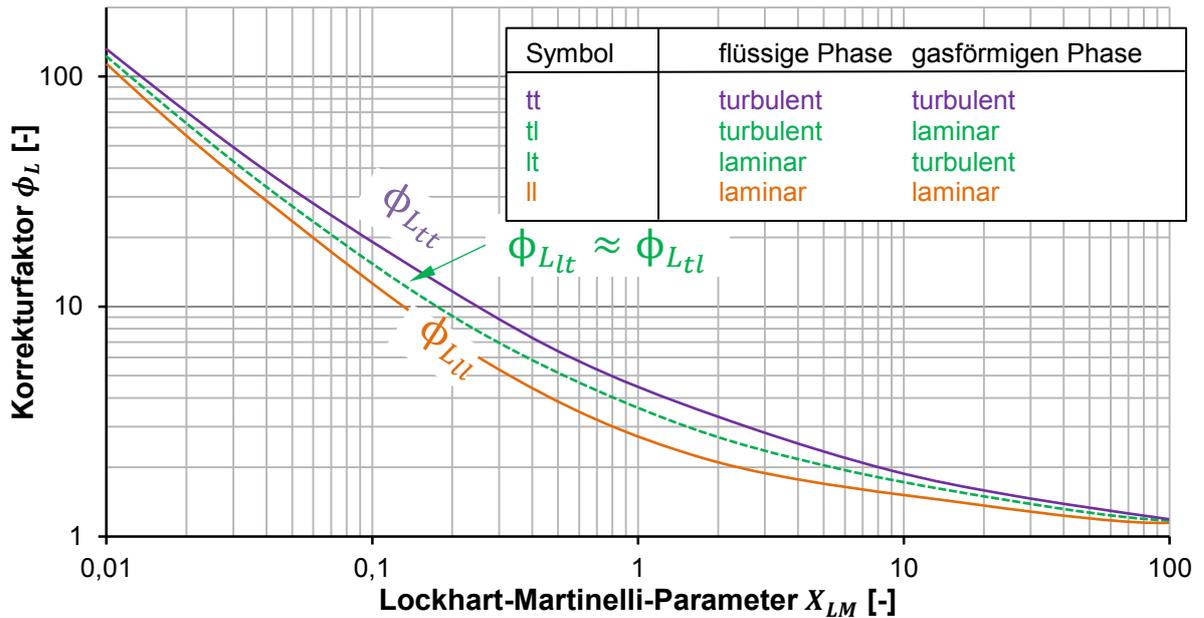


Abbildung 5-9: Korrekturfaktoren ϕ_L in Abhängigkeit des Lockhart-Martinelli-Parameters und der Strömungsform (vgl. Glück, 1988, S. 214)

$$\phi_L = \frac{(1 + X_{LM}^i)^j}{X_{LM}} \quad \text{Gl. 5-59}$$

Die Faktoren i und j können aus Tabelle 5-2 entnommen werden.

Tabelle 5-2: Faktoren i und j für die verschiedenen Strömungsformen der einphasigen Zustände (vgl. Kraume, 2004, S. 463)

flüssige Phase	gasförmige Phase	Symbol ¹	i	j
turbulent	turbulent	tt	0,504	1,98
turbulent	laminar	tl	0,55	1,815
laminar	turbulent	lt	0,55	1,815
laminar	laminar	ll	0,66	1,98

Für die Berechnung in EES wurde als Berechnungsgrundlage die Approximationsgleichung nach Kraume (2004) verwendet.

5.8.3 Druckverläufe

In Abbildung 5-10 und Abbildung 5-11 sind Beispiele für berechnete Druckverläufe der Lösungsseite des Desorbers und Absorbers zu sehen. Es wurden ähnliche Randbedingungen wie in Kapitel 5.7 für Absorber und Desorber angenommen ($p_{ABS_{ein}}=19$ bar, $t_{ABS_{ein}}=110^\circ\text{C}$, $q_{ABS_{ein}}=0,6$ und $p_{DES_{ein}}=3$ bar, $t_{DES_{ein}}=50^\circ\text{C}$, $q_{DES_{ein}}=0$). Allgemein gilt, dass mit zunehmender

¹ in Anlehnung an Abbildung 5-9

Dampfzahl wegen der zunehmenden Strömungsgeschwindigkeit der Druckverlust steigt. In den Diagrammen sind jeweils vier Verläufe zu erkennen. Dabei wurden die Berechnungsgrundlagen aus den vorangegangenen Kapiteln verwendet. Die Druckänderung durch die Beschleunigung aufgrund der Dichteänderung (Gl. 5-56) hat nur geringe Auswirkungen. Im Absorber gibt es zwischen allen vier Verläufen keine signifikanten Unterschiede. Beim Desorber sind die Druckverluste berechnet nach Lockhart-Martinelli (1968), geringer als nach dem vorgestellten Modell im VDI-Wärmeatlas (2006). Für eine sichere Auslegung des Wärmetauschers wurde aus diesem Grund die Berechnung gemäß VDI-Wärmeatlas (2006) mit einer linearen Interpolation der einphasigen Druckverlustbeiwerte ($\xi = q * \xi_G + (1 - q) * \xi_L$) verwendet.

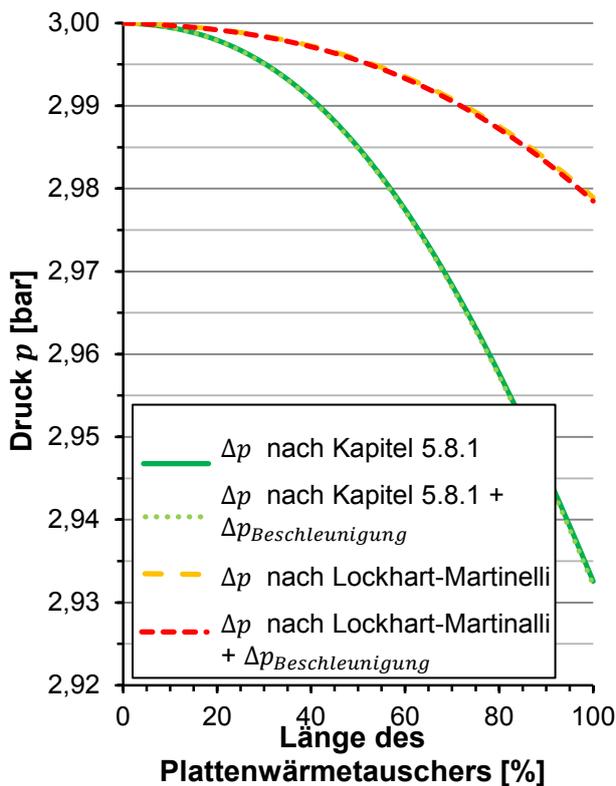


Abbildung 5-10: Druckverlauf über den Desorber bei Anwendung verschiedener Druckverlust-Modelle (für $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$)

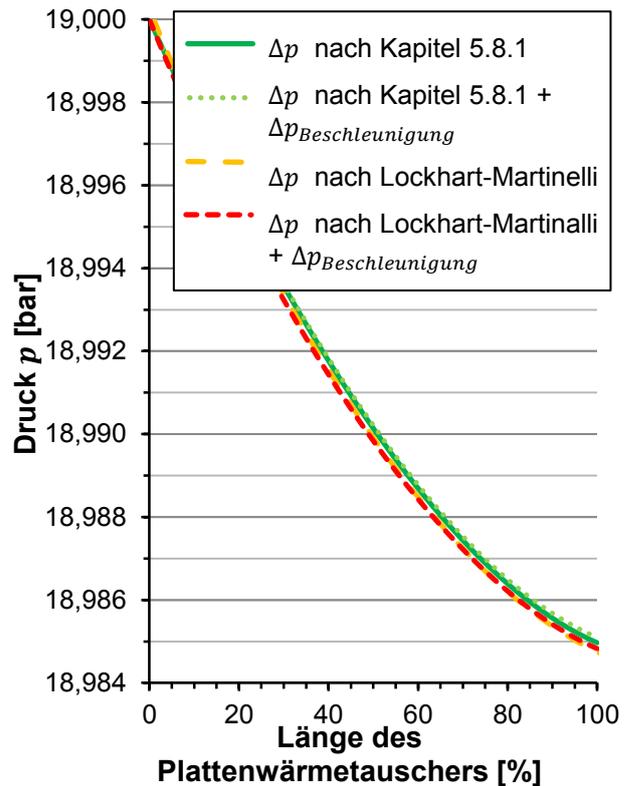


Abbildung 5-11: Druckverlauf über den Absorber bei Anwendung verschiedener Druckverlust-Modelle (für $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$)

6 ERGEBNISSE

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Kreislaufsimulation und der Wärmeübergangs- bzw. Druckverlustberechnung der verschiedenen Arbeitsstoffgemische gegenübergestellt.

6.1 Erkenntnisse aus der Kreislaufsimulation

Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse aus der Kreislaufsimulation in EES zusammengefasst. Dabei wird das Arbeitsstoffgemisch NH_3/NaSCN , das aufgrund der hohen Kristallisationsgefahr bereits als Stoffpaarung ausgeschieden ist, nur mehr zu theoretischen Vergleichszwecken berücksichtigt.

Die in diesem Kapitel vorkommende Vorlauftemperatur bezieht sich immer auf die Vorlauftemperatur der Wärmequelle und /-senke (Temperatur mit der das Medium in den Prozess gelangt).

Für die Simulation wurden folgende Randbedingungen vorgegeben:

Randbedingungen für die Verdichter

Für die Verdichter wurde das Schadraumverhältnis ε_0 (das Schadraumverhältnis ist das Verhältnis aus Schadraum und Hubvolumen) angegeben. Laut Grote und Feldhusen (2007) kann für die 1. und 2. Stufe bei Hubkolbenverdichtern ein Schadraumverhältnis von $\varepsilon_0=0,06$ bis 0,1 angenommen werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde aus „Sicherheit“ für beide Verdichter ein hohes ε_0 von 0,1 gewählt. In Gl. 6-1 ist zu sehen, welchen Einfluss ε_0 auf den Verdichter-Liefergrad nimmt. Die Indizes „v.V.“ und „n.V.“ beziehen sich dabei auf die Zustände vor und nach der Verdichtung.

$$\lambda_V = 1 - \varepsilon_0 * \left[\left(\frac{p_{n.V.}}{p_{v.V.}} \right)^{1/n} - 1 \right] \quad \text{Gl. 6-1}$$

Der Polytropenexponent n aus Gl. 6-1 kann dabei durch Gl. 6-2 berechnet werden.

$$n = \frac{\ln \left(\frac{p_{n.V.}}{p_{v.V.}} \right)}{\ln \left(\frac{v_{v.V.}}{v_{n.V.}} \right)} \quad \text{Gl. 6-2}$$

Nach Auskunft vom Hersteller des Verdichters wurde ein isentroper Wirkungsgrad η_{is} von 0,6, ein maximaler Verdichtungsenddruck von 20 bar und eine zulässige Verdichtungsendtemperatur von 160°C angenommen. Mechanische und elektrische Verluste wurden nicht berücksichtigt. Für den ND-Verdichter wurde ein theoretischer Volumenstrom von 46 m³/h bei 1450 U/min angenommen. Der HD-Verdichter ist frequenzgeregelt.

Bei sämtlichen Durchläufen wurden bei der doppelstufigen Verdichtung gleich große Druckverhältnisse und damit der Mitteldruck nach Gl. 6-3 angenommen (vgl. Krug & Hainbach, 2010, S. 282).

$$\pi_{MD/ND} = \frac{p_{MD}}{p_{ND}} = \pi_{HD/MD} = \frac{p_{HD}}{p_{MD}} \rightarrow p_{MD} = \sqrt{p_{HD} * p_{ND}} \quad \text{Gl. 6-3}$$

Randbedingungen für die Lösungspumpe

Der isentrope Wirkungsgrad der Lösungspumpe wurde mit 0,8 angenommen. Mechanische und elektrische Verluste wurden nicht berücksichtigt.

Randbedingungen für die Wärmetauscher

Die Effizienz der Wärmetauscher (Lösungswärmetauscher und Heißdampfkühler) wurde mit 0,8 angenommen (siehe Gl. 5-3: $\eta_{PWT} = \dot{Q}_{PWT_{eff}} / \dot{Q}_{PWT_{max}}$). Bei den Wärmetauschern zur Kühlung des Kältemitteldampfes, welche ihr Kühlwasser vom Desorberaustritt beziehen („WT 1“ und „WT 3“ in den Abbildungen 4-16 und 4-17 bzw. 4-19 und 4-20), wurde der Wasser-Massenstrom mit 100 kg/h angenommen. Eintrittstemperatur bzw. der Massenstrom der Wärmequelle wurden derart eingestellt, dass eine Temperaturdifferenz am Ein- und Austritt des Desorbers von 5K vorliegt. Wärmequelle und -senke werden vom selben Reservoir gespeist und haben demnach die gleiche Vorlauftemperatur. Am Absorber wurde durch Anpassung des Wasser-Massenstroms am Lösungsmiteleintritt eine Temperaturdifferenz von 5K eingestellt.

6.1.1 Effizienz

In diesem Kapitel werden der *COP* bei Heizanwendung und die erreichbare Austrittstemperatur der Wärmesenke bei unterschiedlichen Betriebsbedingungen verglichen. Es wird davon ausgegangen, dass die gesamte Wassermenge die durch den Absorber fließt auch den Heißdampfkühler durchströmt. Untersucht werden ausschließlich die Schaltungen, mit Bypass vor dem Desorber (Schaltungsschemen in Abbildung 4-17 für $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ und Abbildung 4-20 für $\text{NH}_3/\text{LiNO}_3$ bzw. NH_3/NaSCN). Es wurden vorwiegend Simulationen mit Wärmequellen/Wärmesenken-Vorlauftemperaturen von 50 und 65°C und Konzentrationen der reichen Lösung von 50, 60 und 70 Ma% Ammoniakanteil vorgenommen. Mit Festlegung der Konzentration der reichen Lösung und des Absorberdruckes, wird die Absorberaustrittstemperatur der Lösung bestimmt. Mit der Vorlauftemperatur der Wärmesenke kann die Temperaturdifferenz am Absorberaustritt berechnet werden. Man hätte auch diese Temperaturdifferenz als Randbedingung vorgeben können. Grund für diese Entscheidung war die Anpassung der Simulation an Aspen Plus®, bei der beim Öffnen des Kreislaufes die Konzentration vorgegeben werden musste (vgl. Abbildung 4-1).

- **Betriebsbereich**

Der Betriebsbereich ist allgemein durch die zulässige Verdichtungsendtemperatur beschränkt. Vom Hersteller des Verdichters wird ein maximal zulässiger Hochdruck p_{max} angegeben. Der minimale Hochdruck p_{min} ist durch den Sättigungsdruck der reichen Lösung bei der gegebenen Vorlauftemperatur beschränkt. All diese Bedingungen ergeben den möglichen Betriebsbereich. Bei $\text{NH}_3/\text{LiNO}_3$ und NH_3/NaSCN wird dieser Bereich durch das Gebiet mit Kristallisation am Desorberaustritt weiter eingeschränkt. Vor allem bei NH_3/NaSCN verhindert die Kristallisation den Betrieb mit hohen Wärmequellentemperaturen und niedrigen Drücken im Desorber.

In Abbildung 6-1 bis Abbildung 6-6 sind die Betriebsbereiche der Stoffpaarungen dargestellt. Dabei kommt es bei Verwendung von $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ zu einem signifikanten Anstieg (in Abbildung 6-1) bzw. Abfall (in Abbildung 6-2) des Verlaufes, der die zulässige Verdichtungsendtemperatur markiert. Grund ist der überproportionale Anstieg der Eintrittstemperatur in den HD-Verdichter. Eine Steigerung des Wasser-Massenstromes (in diesem Fall von 100 kg/h auf 200 kg/h) durch den Zwischenkühler vor dem HD-Verdichter kann eine Herabsetzung dieser Temperatur und zu einer Glättung der Kurve führen (punktierte Linie).

Bei $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ kann bei gewählter Konzentration und vorgegebener Vorlauftemperatur z.B. mit 18 bar Hochdruck und 3 bar Niederdruck, Wärmesenken-Austrittstemperaturen von 114°C und COP -Werte von 3,25 erreicht werden. Die maximale Verdichtungsendtemperatur würde knapp 160°C betragen (vgl. dazu Abbildung 6-1 und Abbildung 6-2)

Bei gleichen Konzentration und Druckniveaus würde es bei $\text{NH}_3/\text{LiNO}_3$ zu einer Überschreitung der zulässigen Verdichtungsendtemperatur von 160°C kommen. Wärmesenken-Austrittstemperaturen von 111°C und COP -Werte von 3,3 könnten mit diesen Einstellungen erreicht werden (vgl. dazu Abbildung 6-3 und Abbildung 6-4).

Gleiche Einstellungen bei der mit NH_3/NaSCN betriebenen Anlage würden zur Kristallisation führen und den Betrieb damit unmöglich machen (vgl. dazu Abbildung 6-5 und Abbildung 6-6).

6 Ergebnisse

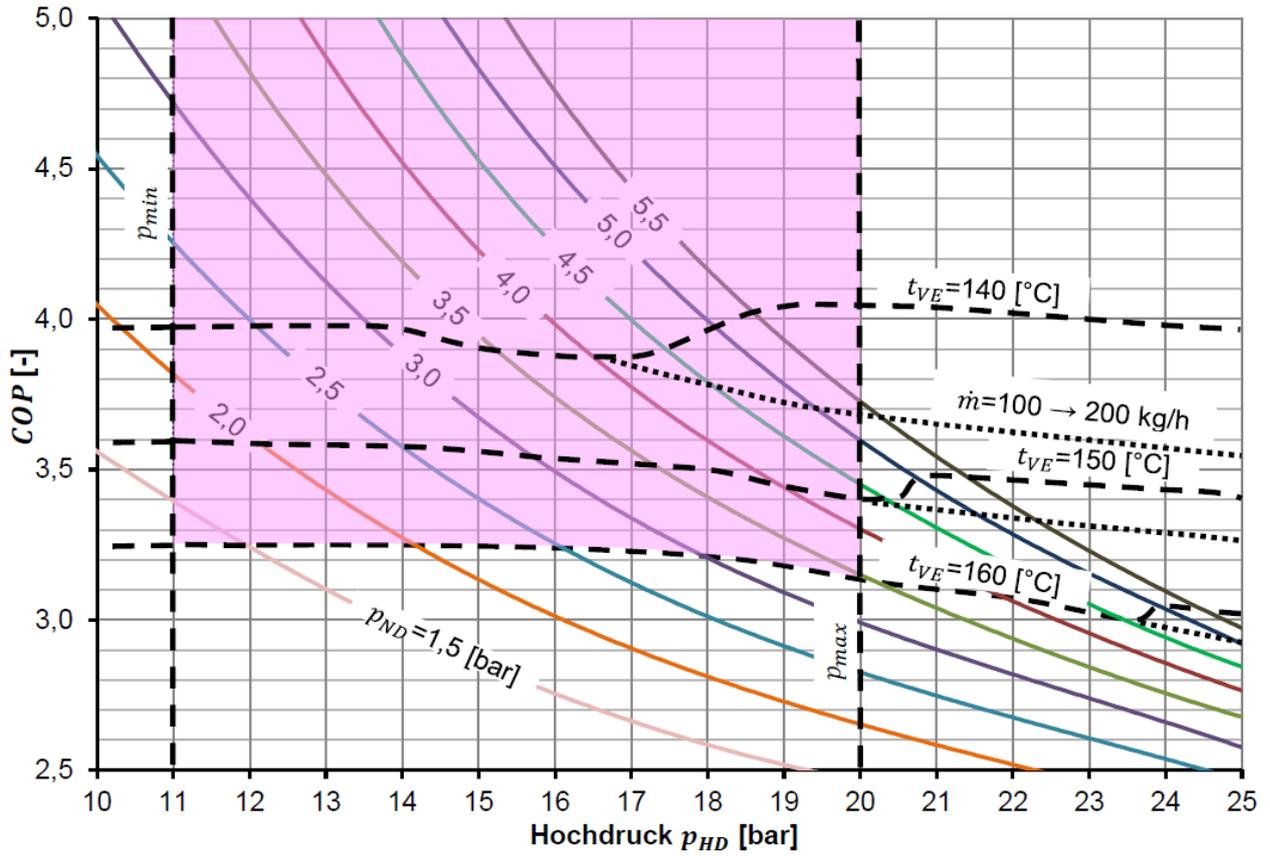


Abbildung 6-1: COP-Werte für $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ (Beispiel: $t_{VL} = 65^\circ\text{C}$, $x_{RSO} = 0,5$)

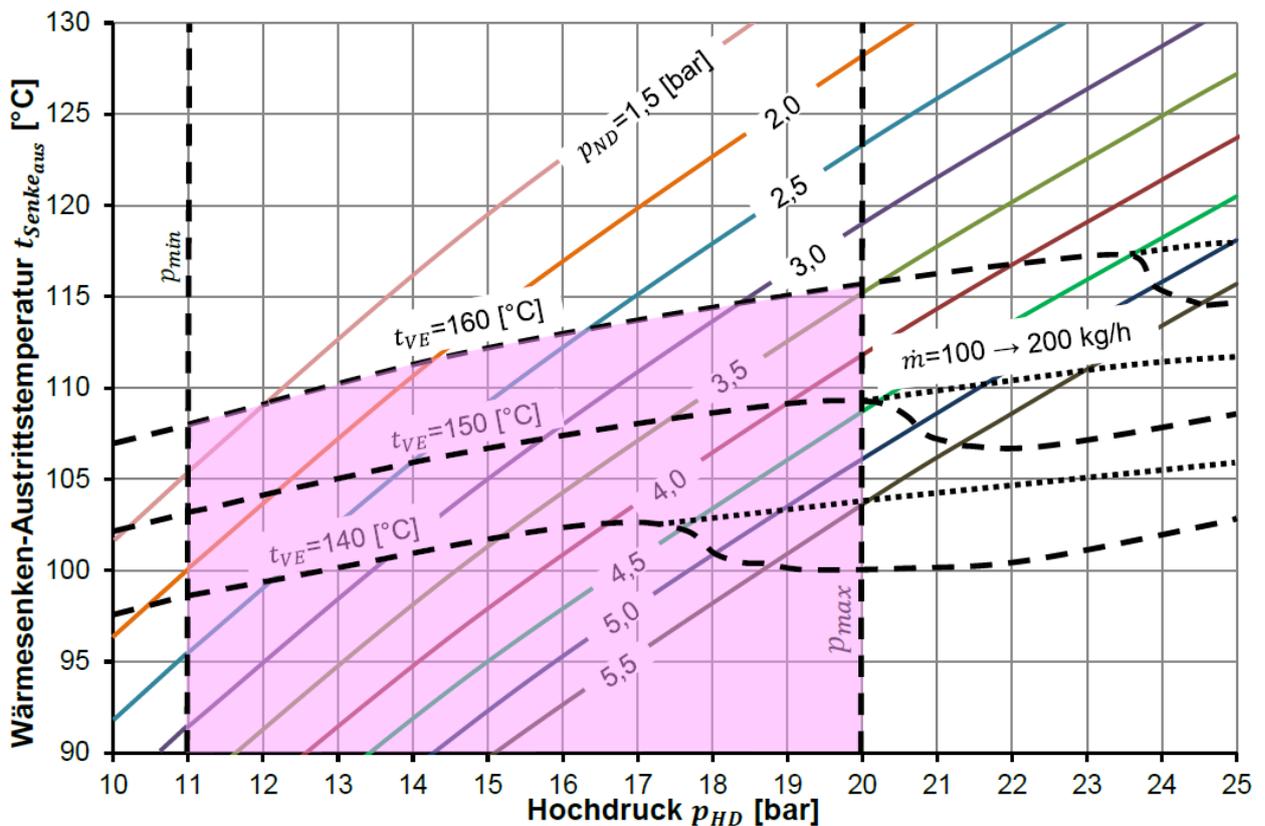


Abbildung 6-2: Austrittstemperatur der Wärmesenke für $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ (Beispiel: $t_{VL} = 65^\circ\text{C}$, $x_{RSO} = 0,5$)

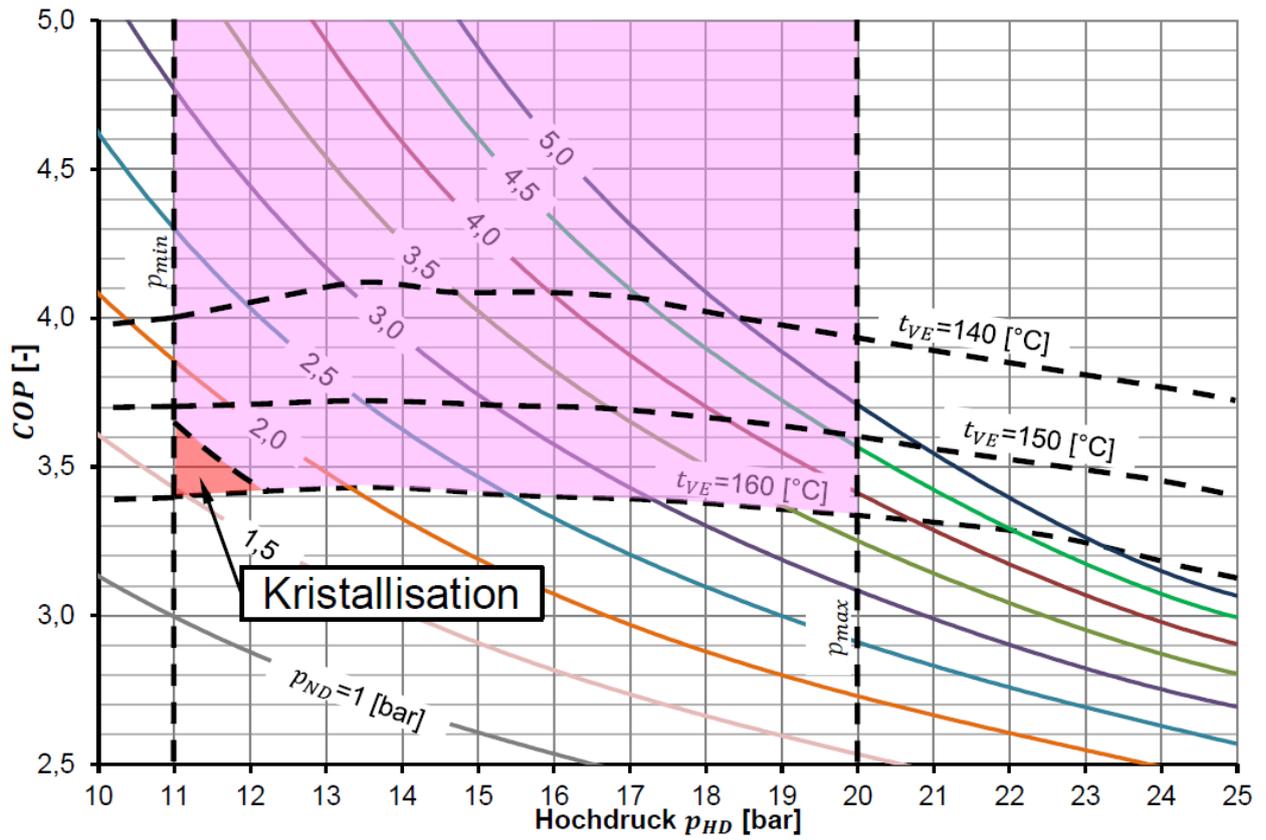


Abbildung 6-3: COP-Werte für $\text{NH}_3/\text{LiNO}_3$ (Beispiel: $t_{VL}=65^\circ\text{C}$, $x_{RSO}=0,5$)

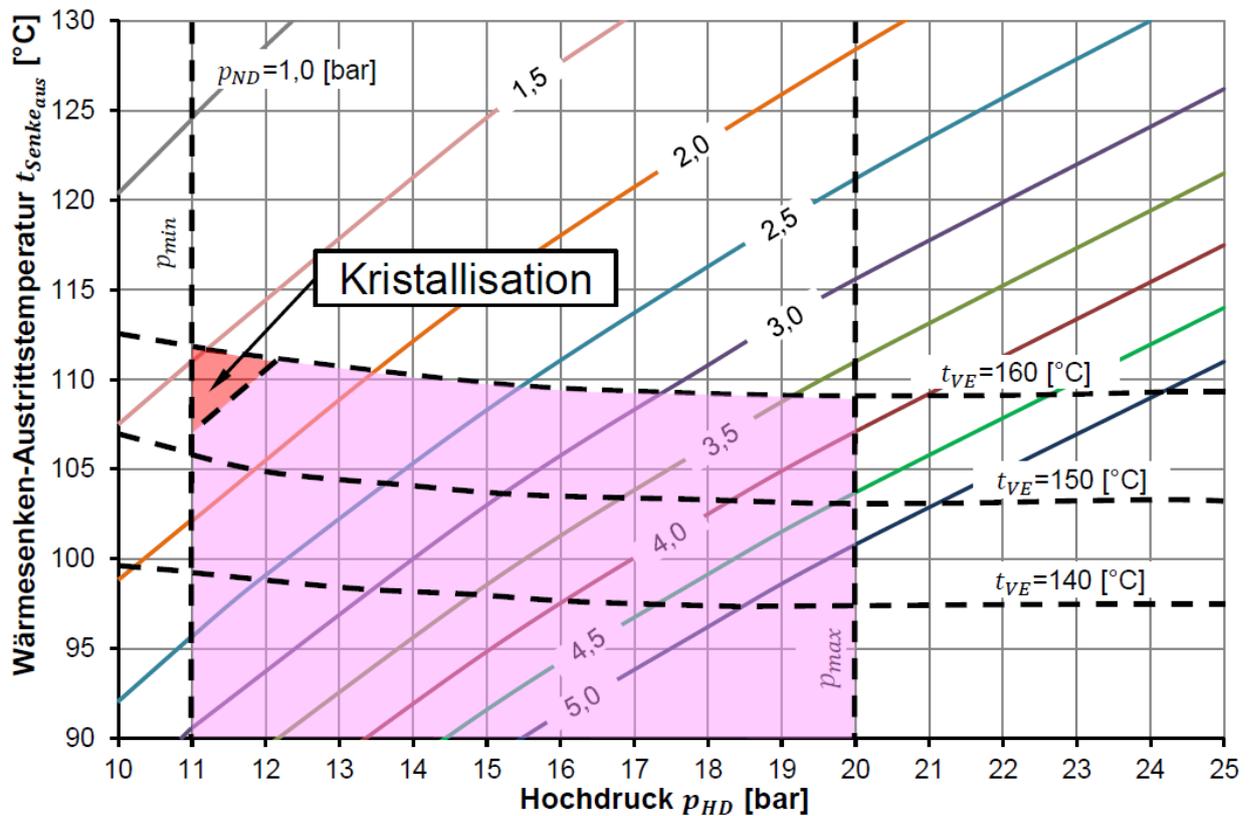


Abbildung 6-4: Austrittstemperatur der Wärmesenke für $\text{NH}_3/\text{LiNO}_3$ (Beispiel: $t_{VL}=65^\circ\text{C}$, $x_{RSO}=0,5$)

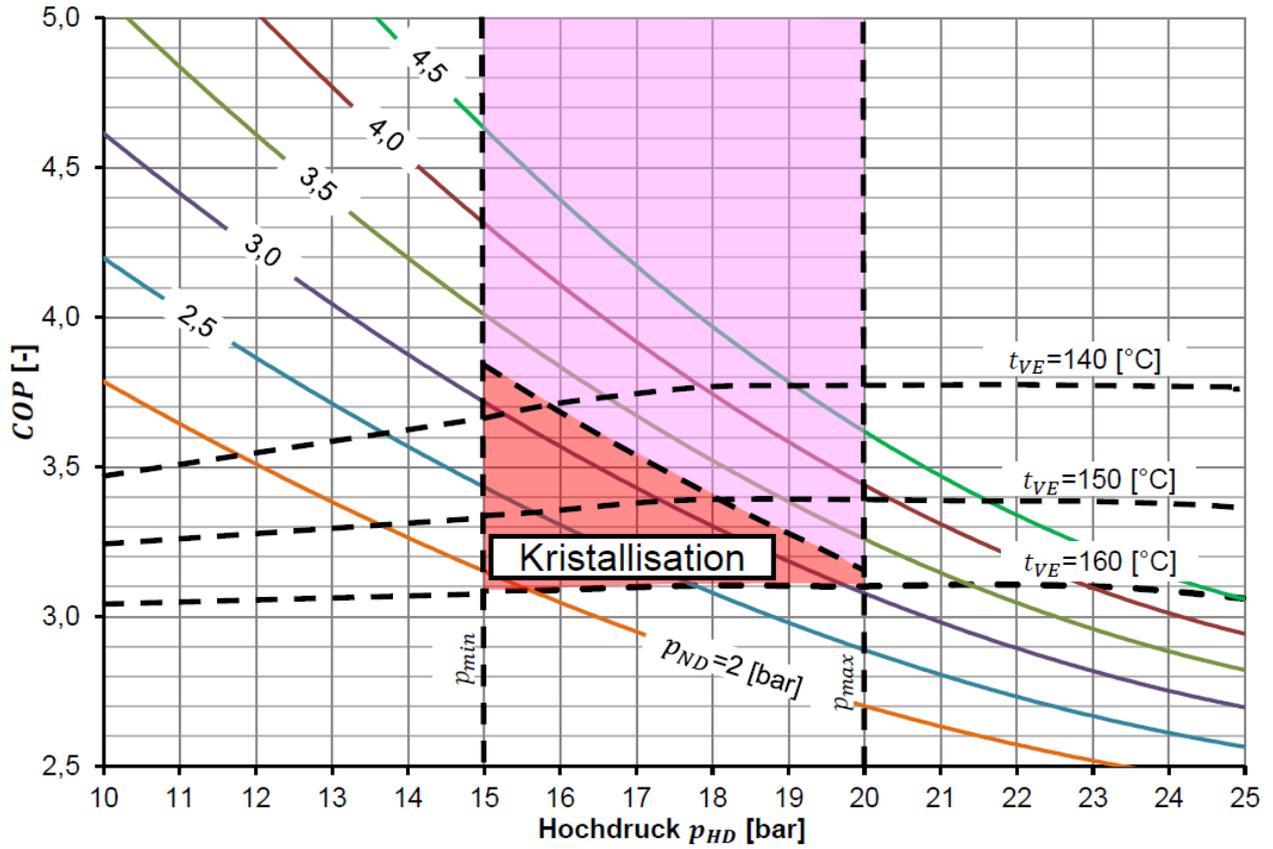


Abbildung 6-5: COP-Werte für NH_3/NaSCN (Beispiel: $t_{VL} = 65^\circ\text{C}$, $x_{RSO} = 0,5$)

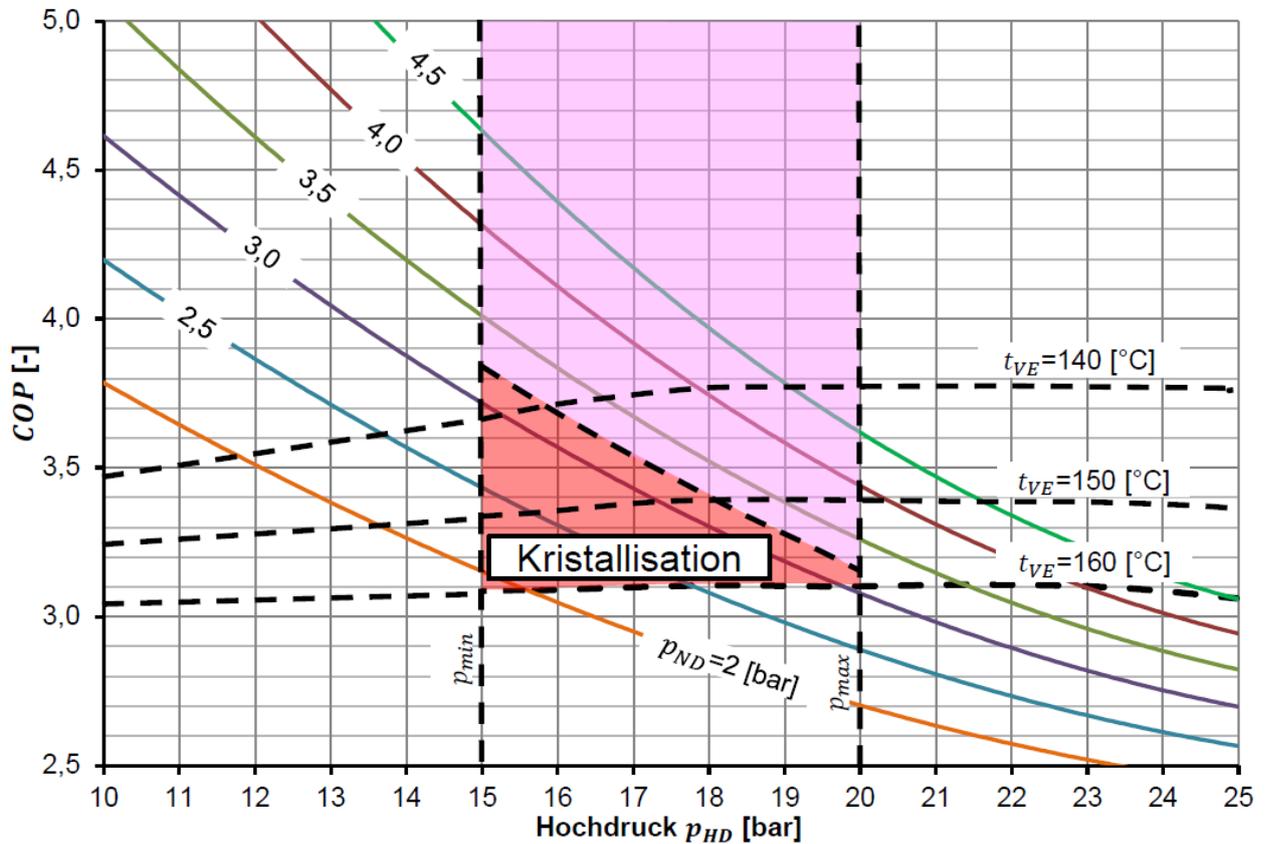


Abbildung 6-6: Austrittstemperatur der Wärmesenke für NH_3/NaSCN (Beispiel: $t_{VL} = 65^\circ\text{C}$, $x_{RSO} = 0,5$)

• **Verdichtungsdruck bei NH₃/H₂O**

Beim Arbeitsstoffgemisch NH₃/H₂O ist tendenziell ein hoher Verdichtungsdruck anzustreben: Mit zunehmendem HD-Niveau sind bei einem leicht abfallenden COP-Wert höhere Austrittstemperaturen der Wärmesenke möglich (siehe Abbildung 6-7 und Abbildung 6-9). Dieses Verhalten ist auch in den Abbildungen 6-1 bis 6-6 zu erkennen.

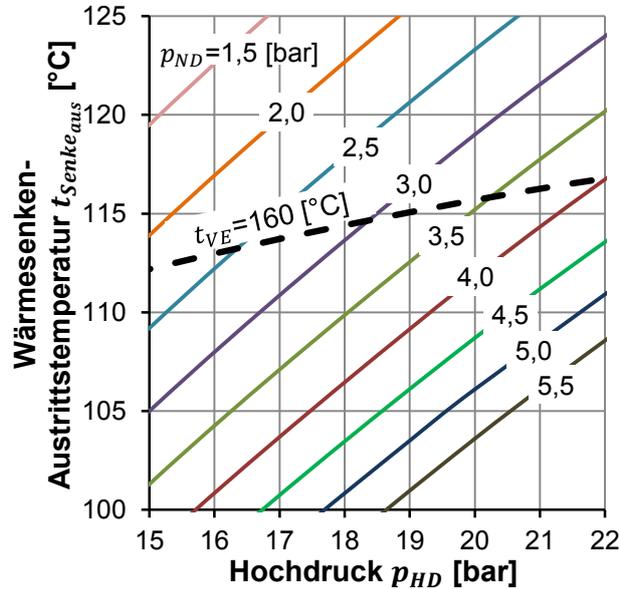


Abbildung 6-7: Austrittstemperatur der Wärmesenke über Hochdruck für NH₃/H₂O ($x_{RSO}=0,5, t_{VL}=65^{\circ}\text{C}$)

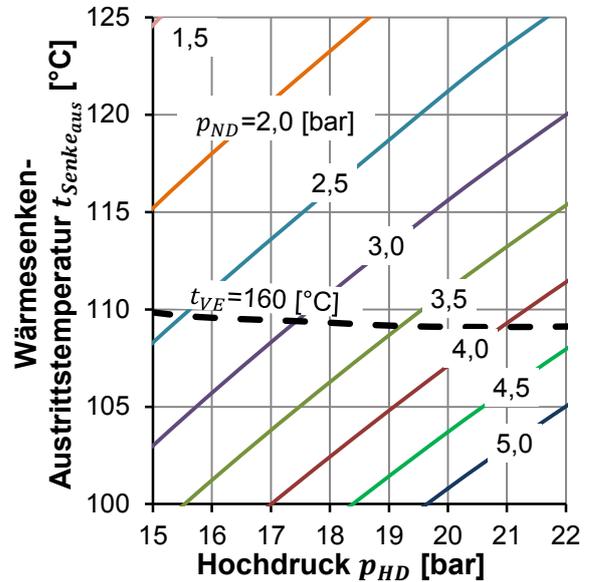


Abbildung 6-8: Austrittstemperatur der Wärmesenke über Hochdruck für NH₃/LiNO₃ ($x_{RSO}=0,5, t_{VL}=65^{\circ}\text{C}$)

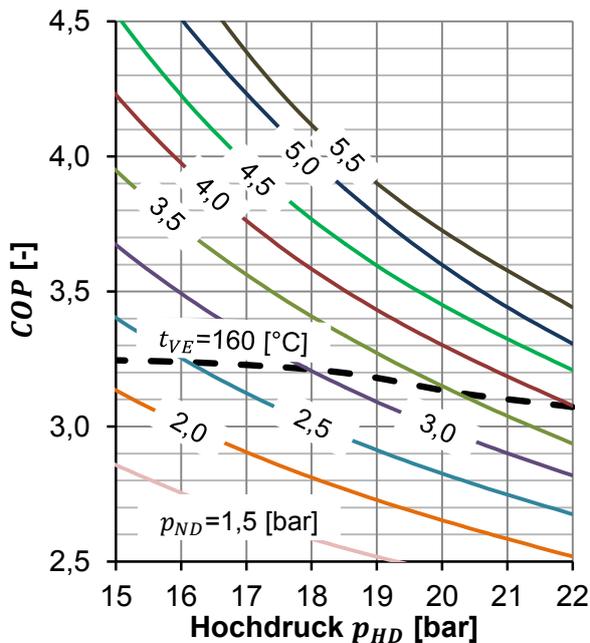


Abbildung 6-9: COP über Hochdruck für NH₃/H₂O ($x_{RSO}=0,5, t_{VL}=65^{\circ}\text{C}$)

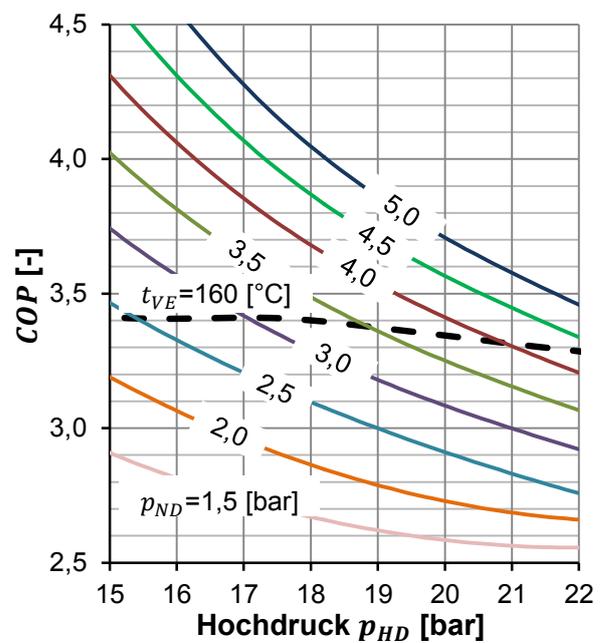


Abbildung 6-10: COP über Hochdruck für NH₃/LiNO₃ ($x_{RSO}=0,5, t_{VL}=65^{\circ}\text{C}$)

Bei den beiden anderen Arbeitsstoffgemischen ist dieses Verhalten nicht im gleichen Ausmaß gegeben. Mit steigendem Druck sinkt hier sogar teilweise die erreichbare Wärmesenken-Austrittstemperatur. Als Vergleich sind in Abbildung 6-8 und Abbildung 6-10 die Diagramme für $\text{NH}_3/\text{LiNO}_3$ zu sehen. Würde man den Druck nicht auf 20, sondern auf 25 bar begrenzen (abhängig vom Verdichtertyp), würde dies für $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ von Vorteil sein. Bei 16 bar Hochdruck und Ausnutzung der Temperaturgrenzen der Verdichter werden zum Beispiel bei Verwendung von $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ Austrittstemperaturen der Wärmesenke von 113°C und COP -Werte von 3,23 erreicht. Durch Anhebung des Hochdruckniveaus auf 22 bar kann die Austrittstemperatur auf 117°C erhöht werden, während der COP auf 3,08 fällt. Bei einer gleichen Anhebung des Druckniveaus bei $\text{NH}_3/\text{LiNO}_3$ -Anlagen kommt es zu einem Abfall von 1 K bezüglich der möglichen Austrittstemperatur der Wärmesenke und zu einem Abfall des COP -Wertes von 3,4 auf 3,28.

Andererseits kann mit den anderen Arbeitsstoffgemischen bereits bei niedrigem Druck eine höhere Effizienz erreicht werden. Ein niedriger Druck führt wiederum zu potentiellen Kostenersparnissen bei der Dimensionierung von Anlagenkomponenten.

• **Erreichbare Austrittstemperatur der Wärmesenke**

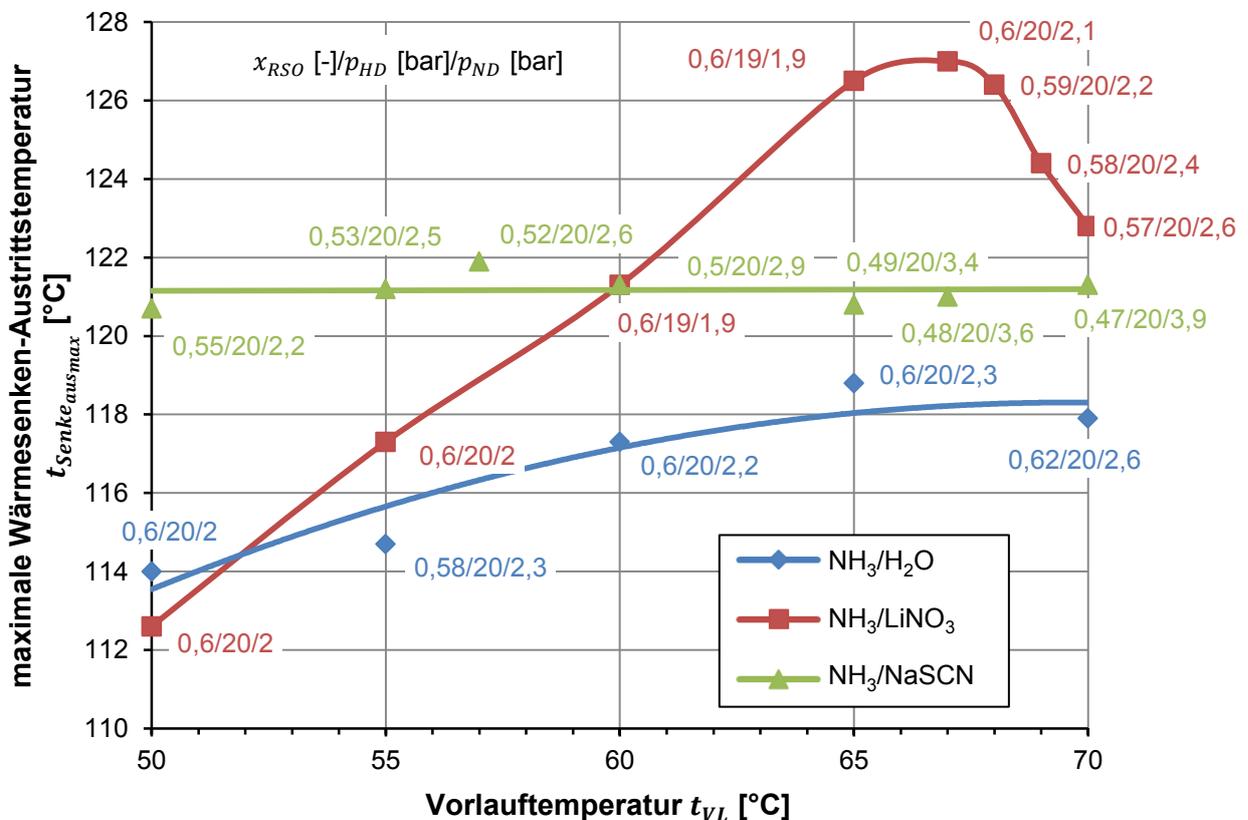


Abbildung 6-11: Erreichbare Austrittstemperatur der Wärmesenke bei unterschiedlicher Vorlauftemperatur

In Abbildung 6-11 werden Betriebsfälle mit maximaler Wärmesenken-Austrittstemperatur (bei den zuvor genannten Randbedingungen) und verschiedenen Vorlauftemperaturen miteinander verglichen.

NH_3/NaSCN weist eine konstante Austrittstemperatur auf (Begründung: Die Temperatur nach der Drossel ist höher als bei $\text{NH}_3/\text{LiNO}_3$. Aus diesem Grund ist man nicht durch nicht vorhandene Stoffdaten, wie dies bei $\text{NH}_3/\text{LiNO}_3$ der Fall ist, eingeschränkt.). Schon bei niedrigen Vorlauftemperaturen können hier sehr hohe Austrittstemperaturen erzielt werden. Ab einer Vorlauftemperatur von 60°C sind die höchsten Temperaturen mit $\text{NH}_3/\text{LiNO}_3$ zu erreichen. Bei $\text{NH}_3/\text{LiNO}_3$ würde ein Anstieg der Ammoniakkonzentration ($x_{\text{RSO}} > 0,6$ bei $p_{\text{ND}} = 2$ bar) zu Drosselaustrittstemperaturen unter 0°C führen. Da für diesen Temperaturbereich keine Stoffdaten vorhanden waren, können bei niedrigeren Vorlauftemperaturen mit $\text{NH}_3/\text{LiNO}_3$ nicht so hohe Austrittstemperaturen wie mit NH_3/NaSCN erzielt werden. Mit $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ sind vergleichsweise geringere Temperaturen erreichbar.

Will man mit NH_3/NaSCN möglichst hohe Wärmesenken-Austrittstemperaturen erzielen, muss der Prozess an die Grenzen der Kristallisation (am Desorberaustritt) geführt werden. Bei Verwendung von NH_3/NaSCN wurde bei dem Verlauf der Wärmesenken-Austrittstemperatur (Abbildung 6-11) angenommen, dass das Fluid im jeweiligen Teilabschnitt (Lösung) des Desorbers über den gesamten Strömungsquerschnitt eine einheitliche Temperatur (T_{S_1} in Abbildung 6-12) aufweist. In der Realität kommt es in unmittelbarer Nähe der Wandoberfläche zu einer Annäherung an die Wandtemperatur ($T_{\text{Wand}_{S_2}}$ in Abbildung 6-12), weshalb bei Vorgabe der in Abbildung 6-11 angegebenen Parameter, bereits Kristallisationserscheinungen in Wandnähe auftreten können. Die Wandtemperatur für den jeweiligen Abschnitt j kann über das Newtonsche Kühlgesetz (Gl. 6-4) berechnet werden.

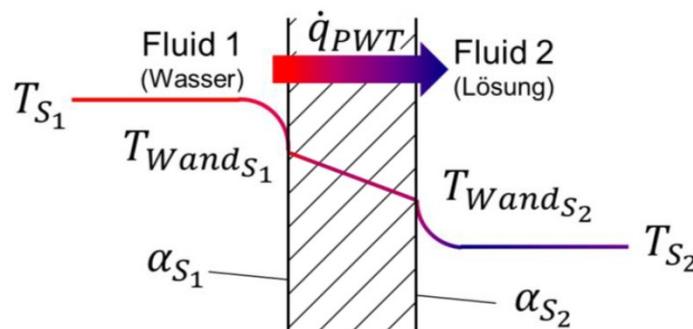


Abbildung 6-12: Temperaturverlauf in bzw. in der Umgebung einer Wärmetauscherplatte (Desorber)

$$\dot{q}_{PWT_j} = \alpha_{S_{2j}} * (T_{\text{Wand}_{S_{2j}}} - T_{S_{2j}}) \rightarrow T_{\text{Wand}_{S_{2j}}} = T_{S_{2j}} + \frac{\dot{q}_{PWT_j}}{\alpha_{S_{2j}}} \quad \text{Gl. 6-4}$$

Aus diesem Grund kann in Abbildung 6-11 und in den folgenden Betrachtungen von einer etwas niedrigeren Wärmesenken-Austrittstemperatur bei Verwendung von NH_3/NaSCN ausgegangen werden. Um Kristallisation in Wandnähe zu vermeiden müsste p_{ND} erhöht werden.

Bei $\text{NH}_3/\text{LiNO}_3$ kommt es bei Vorlauftemperaturen über 67°C zu einem Einbruch der maximal erreichbaren Austrittstemperatur. Das ist damit zu erklären, dass mit einer Konzentration der reichen Lösung von 0,6 die minimale Temperaturdifferenz am Absorberaustritt nicht mehr eingehalten werden kann. Die Folge ist ein Absinken der Ammoniakkonzentration der reichen Lösung und dem damit bedingten Anstieg der Desorbereintrittstemperatur, weshalb sich die Entgasungsbreite (Differenz zwischen der Konzentration der reichen und armen Lösung) verringert. Die Konzentration der armen Lösung ergibt sich durch das ND-Niveau und die Vorlauftemperatur in den Desorber. Zum Verlauf der $\text{NH}_3/\text{LiNO}_3$ -Simulationskurve muss erwähnt werden, dass bei einer Vorlauftemperatur von 67°C nur noch eine Temperaturdifferenz von 2K am Absorberaustritt gegeben ist. Bei einer vorgeschriebenen minimalen Temperaturdifferenz von z.B. 5K würde sich dieser Verlauf leicht abflachen und das Maximum weiter links liegen.

- **COP versus Austrittstemperatur**

Die erreichbaren *COP*-Werte sind in Abbildung 6-13 dargestellt. Dabei wurde immer der Prozess mit der maximal erreichbaren Austrittstemperatur (im unteren Teil des Diagramms dargestellt) bei der jeweiligen Vorlauftemperatur berechnet. NH_3/NaSCN weist über den gesamten Temperaturbereich des Vorlaufes den höchsten *COP*-Wert auf. Bei niedriger Vorlauftemperatur (bis 60°C) zeigt dieses Arbeitsstoffgemisch in Kombination mit der hohen Austrittstemperatur die besten Eigenschaften. Keine großen Unterschiede sind zwischen den *COP*-Verläufen von $\text{NH}_3/\text{LiNO}_3$ und $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ zu sehen. Es muss berücksichtigt werden, dass mit $\text{NH}_3/\text{LiNO}_3$ bei gleichem *COP* höhere Temperaturen als mit $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ erzielt werden können. Der *COP*-Wert wurde gemäß Gl. 2-2 berechnet.

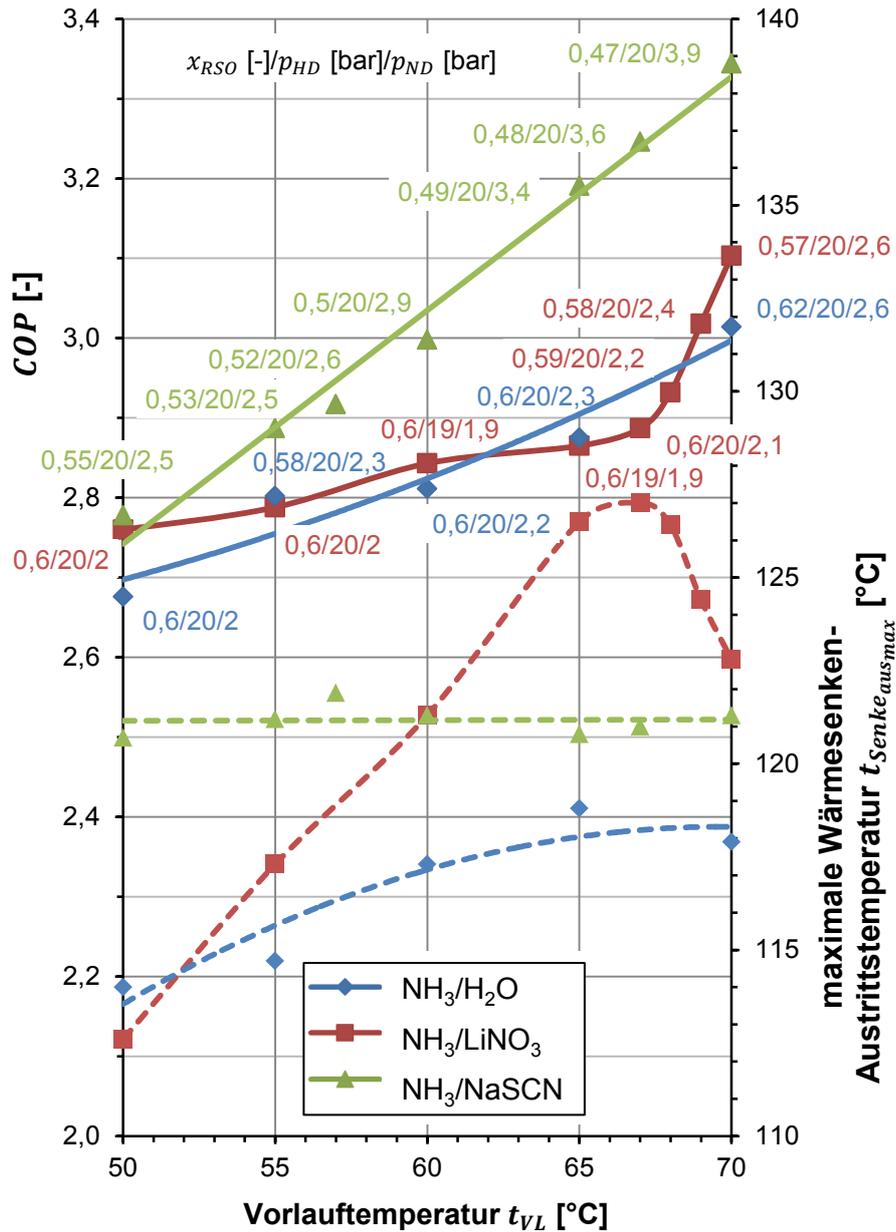


Abbildung 6-13: COP -Werte bei Betriebsfällen maximaler Wärmesenken-Austrittstemperatur bei unterschiedlichen Vorlauftemperaturen (COP ...durchgezogen, maximale Wärmesenken-Austrittstemperatur...strichliert)

Vergleicht man die COP -Werte der verschiedenen Stoffgemische bei gleichen Wärmesenken-Austrittstemperaturen, kommt man zu den in Abbildung 6-14 dargestellten Verläufen. Dabei wurde keine konstante Wärmesenken-Austrittstemperatur über der Vorlauftemperatur angestrebt, sondern es erfolgte eine Anpassung an die geringste maximal erreichbare Austrittstemperatur der Wärmesenke (das ist NH_3/H_2O bzw. $NH_3/LiNO_3$ bei $t_{VL}=50^\circ\text{C}$...in Abbildung 6-12 ersichtlich). Über den gesamten Temperaturbereich weist NH_3/H_2O den geringsten COP -Wert auf. Etwas höhere Werte werden mit $NH_3/LiNO_3$ erreicht, vor allem bei höheren Vorlauftemperaturen weist $NH_3/LiNO_3$ deutlich bessere COP -Werte auf. $NH_3/NaSCN$

besitzt die vergleichsweise höchsten COP -Werte. Der COP -Vorteil ist vor allem bei höherer Vorlauftemperatur signifikant.

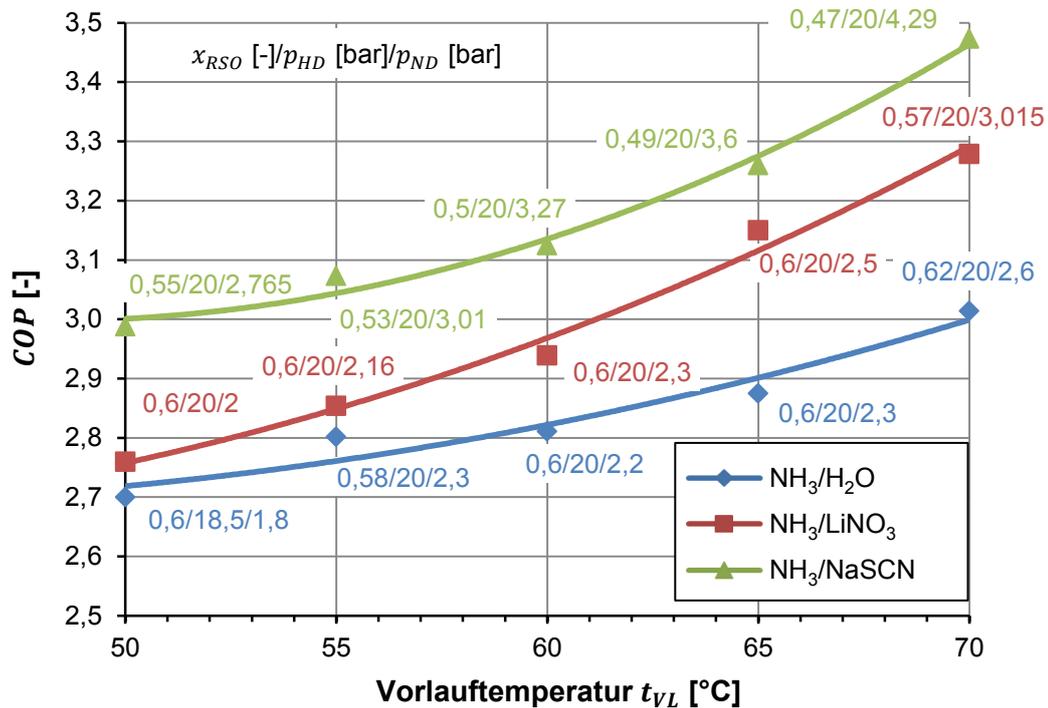


Abbildung 6-14: COP -Werte bei gleicher Austrittstemperatur der Wärmesenke

- **Temperatur der Wärmesenke nach dem Heißdampfkühler**

Will man eine noch höhere Austrittstemperatur der Wärmesenke erreichen, ist es möglich, nach dem Absorber den Wasserstrang zu teilen und den Massenfluss durch den Heißdampfkühler mit einem Regelventil einzustellen, wodurch man zwei Temperaturniveaus erhält. In Abbildung 6-15 ist das Verhältnis des Wasser-Massenstromes durch den Heißdampfkühler zum Gesamtmassenstrom der Wärmesenke für gewünschte Austrittstemperaturen von 120 und 130°C bei verschiedenen Vorlauftemperaturen zu sehen. Dabei wurden die gleichen Betriebsparameter verwendet, wie sie sich aus der Berechnung der maximalen Austrittstemperatur (siehe Abbildung 6-11) ergeben.

Bei einer gewünschten Austrittstemperatur von 120°C kann bei NH_3/H_2O rund 40 bis 70 Prozent des Massenstromes durch den Heißdampfkühler auf die Temperatur gebracht werden. Bei $NH_3/LiNO_3$ ist ab einer Vorlauftemperatur von 58°C der gesamte Massenstrom dem Heißdampfkühler zuführbar. Für $NH_3/NaSCN$ gilt das für den gesamten untersuchten Bereich (wie bereits in Abbildung 6-11 zu erkennen war).

Bei einer gewünschten Austrittstemperatur von 130°C sind analoge Verläufe der Stoffgemische zu erkennen. 10 bis 30% des Absorber-Wassermassenstromes werden dem Heißdampfkühler

zugeführt. Nur bei höheren Vorlauftemperaturen kann bei $\text{NH}_3/\text{LiNO}_3$ bis über 50 Prozent des Massenstromes im Heißdampfkühler auf 130°C erhitzt werden.

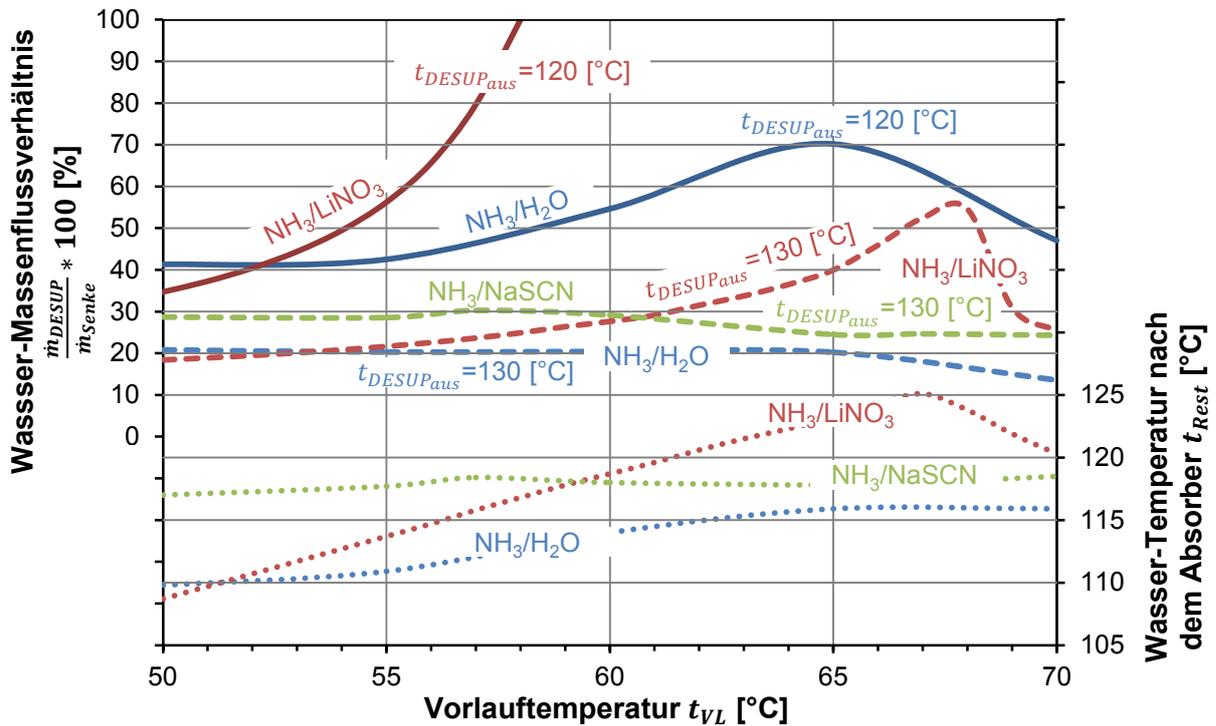


Abbildung 6-15: Massenflussteilung bei temperiertem Ausgang der Wärmesenke (120°C und 130°C) und Temperatur des restlichen Stanges

In Abbildung 6-16 ist der gesamte Wasser-Massenstrom der Wärmesenke (bei gleichen Randbedingungen wie für Abbildung 6-15) über der Vorlauftemperatur zu sehen. NH_3/NaSCN zeigt dabei einen beinahe linearen Anstieg und weist vor allem bei hohen Vorlauftemperaturen große Massenströme auf. Die hohen Wärmesenken-Austrittstemperaturen bei Verwendung von $\text{NH}_3/\text{LiNO}_3$ beruhen auf der Tatsache, dass bis zu Vorlauftemperaturen von etwa 65°C kein signifikanter Anstieg des Wasser-Massenstromes zu erkennen ist.

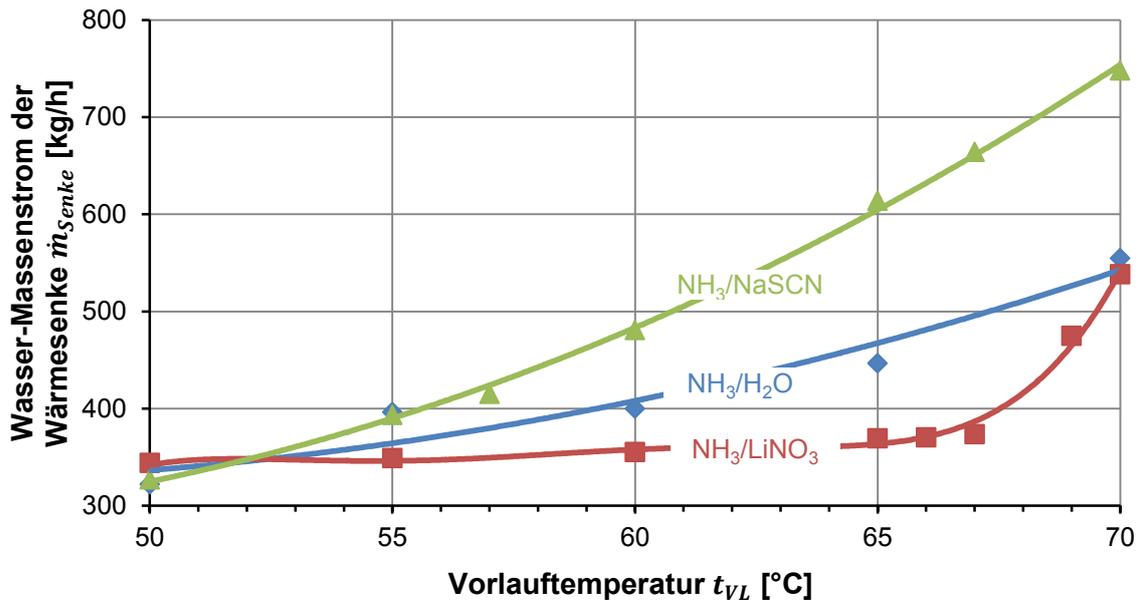


Abbildung 6-16: Massenstrom der Wärmesenke

6.1.2 Konstante Temperaturdifferenz am Absorberaustritt

In diesem Kapitel wird anstatt der Konzentration der reichen Lösung (x_{RSO}) eine konstante Temperaturdifferenz am Absorberaustritt zwischen Wärmesenkeneintritt und der reichen Lösung ($\Delta T_{\text{Absorberaus}}$) von 5K festgelegt. In diesem Betriebszustand werden große Temperaturdifferenzen zwischen der gesättigten reichen Lösung und dem Vorlauf der Wärmesenke vermieden. Folglich kommt es zu einer besseren Annäherung der Temperaturverläufe (Annäherung an den Lorenz-Prozess) bei der Wärmeübertragung und einem exergetisch günstigeren Betriebsfall. In Abbildung 6-17 bis Abbildung 6-25 sind die Wärmesenken-Austrittstemperaturen, die COP -Werte und die maximalen Verdichtungsendtemperaturen für verschiedene Druckverhältnisse und einer Vorlauftemperatur von 65°C dargestellt¹. Wie bereits in den vorherigen Untersuchungen ersichtlich, ist die Wärmesenken-Austrittstemperatur bei Verwendung von $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ geringer als bei $\text{NH}_3/\text{LiNO}_3$ und NH_3/NaSCN . Die COP -Werte sind dagegen bei gleichen Druckniveaus ähnlich. Für die Abbildungen 6-25 bis 6-27 wurde jeweils die höchste Verdichtungsendtemperatur im System (nach ND- oder HD-Verdichter) aufgetragen.

¹ Auf die Darstellung der Kurvenverläufe für $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ bei $p_{HD}=20$ bar wurde im Rahmen dieser Arbeit verzichtet. Aufgrund einer Anpassung der Verdichtungsendtemperaturen würde es zu einer Abflachung der Kurven kommen. Dies wäre durch Regelung der Zwischenkühler zu vermeiden.

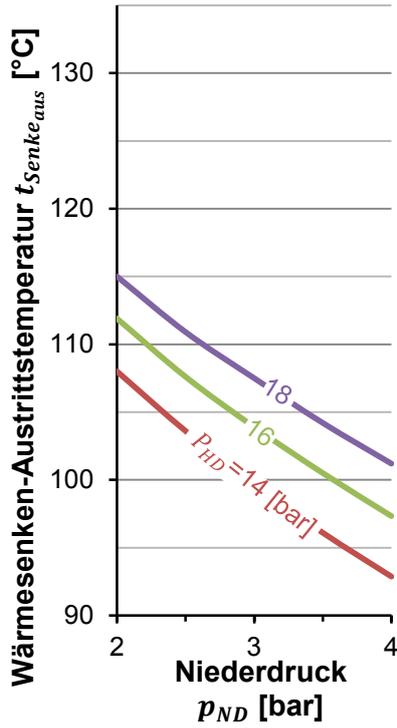


Abbildung 6-17: Wärmesenken-Austrittstemperatur für $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ ($\Delta T_{\text{Absorber}_{\text{aus}}}=5\text{K}$, $t_{\text{VL}}=65^\circ\text{C}$)

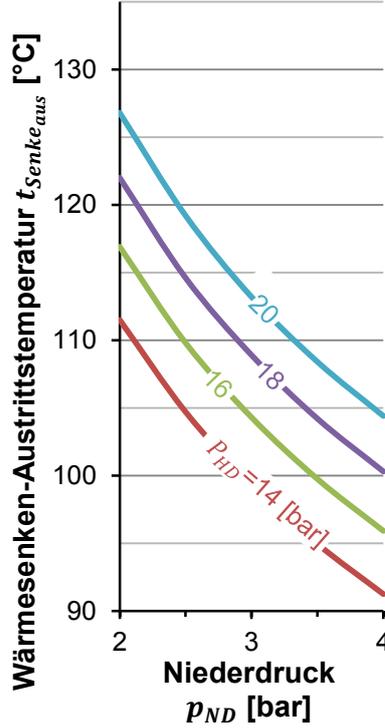


Abbildung 6-18: Wärmesenken-Austrittstemperatur für $\text{NH}_3/\text{LiNO}_3$ ($\Delta T_{\text{Absorber}_{\text{aus}}}=5\text{K}$, $t_{\text{VL}}=65^\circ\text{C}$)

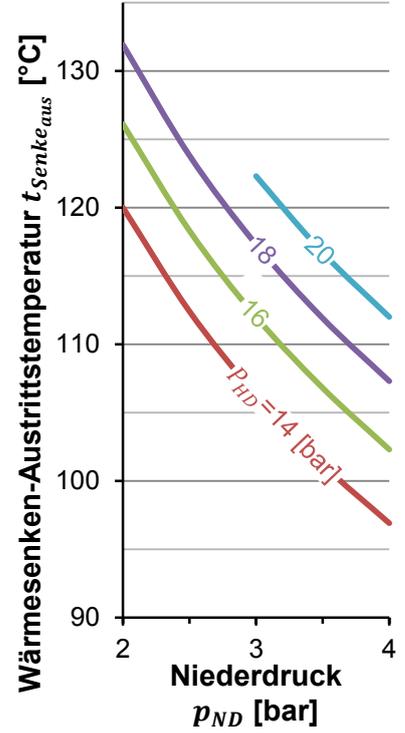


Abbildung 6-19: Wärmesenken-Austrittstemperatur für NH_3/NaSCN ($\Delta T_{\text{Absorber}_{\text{aus}}}=5\text{K}$, $t_{\text{VL}}=65^\circ\text{C}$)

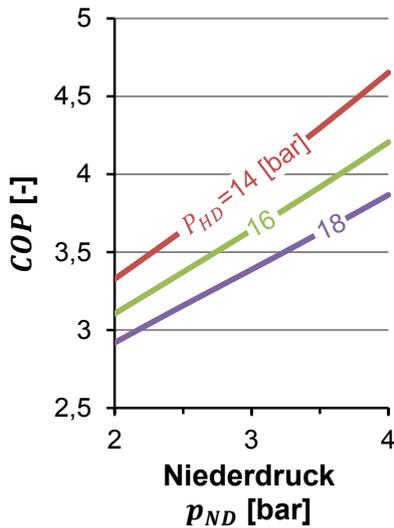


Abbildung 6-20: COP-Wert für $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ ($\Delta T_{\text{Absorber}_{\text{aus}}}=5\text{K}$, $t_{\text{VL}}=65^\circ\text{C}$)

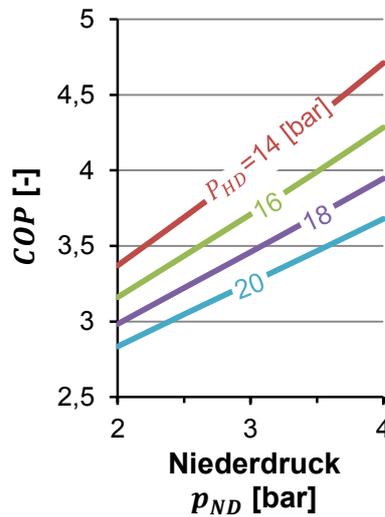


Abbildung 6-21: COP-Wert für $\text{NH}_3/\text{LiNO}_3$ ($\Delta T_{\text{Absorber}_{\text{aus}}}=5\text{K}$, $t_{\text{VL}}=65^\circ\text{C}$)

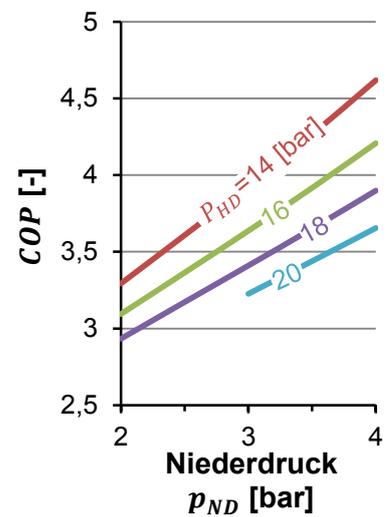


Abbildung 6-22: COP-Wert für NH_3/NaSCN ($\Delta T_{\text{Absorber}_{\text{aus}}}=5\text{K}$, $t_{\text{VL}}=65^\circ\text{C}$)

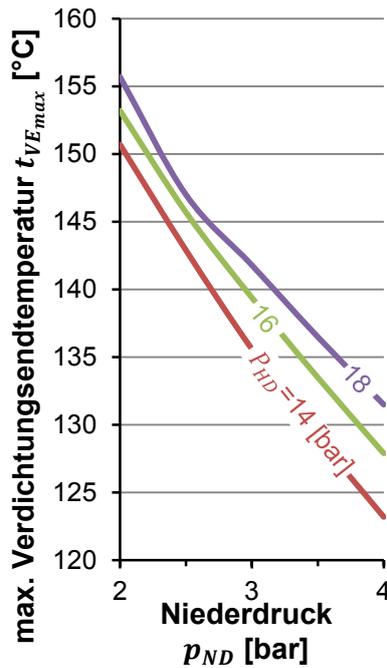


Abbildung 6-23: maximale Verdichtungsendtemperatur $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ ($\Delta T_{\text{Absorber}_{\text{aus}}}=5\text{K}$, $t_{\text{VL}}=65^\circ\text{C}$)

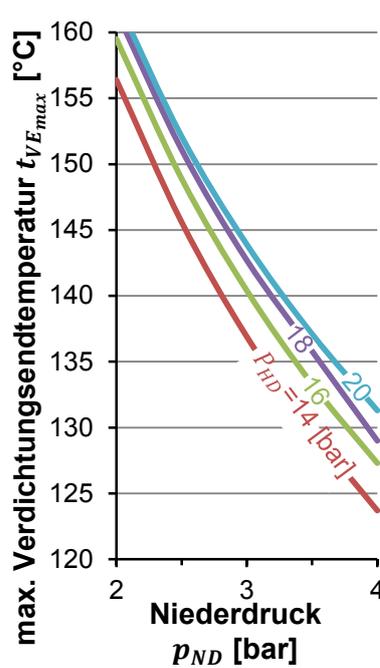


Abbildung 6-24: maximale Verdichtungsendtemperatur $\text{NH}_3/\text{LiNO}_3$ ($\Delta T_{\text{Absorber}_{\text{aus}}}=5\text{K}$, $t_{\text{VL}}=65^\circ\text{C}$)

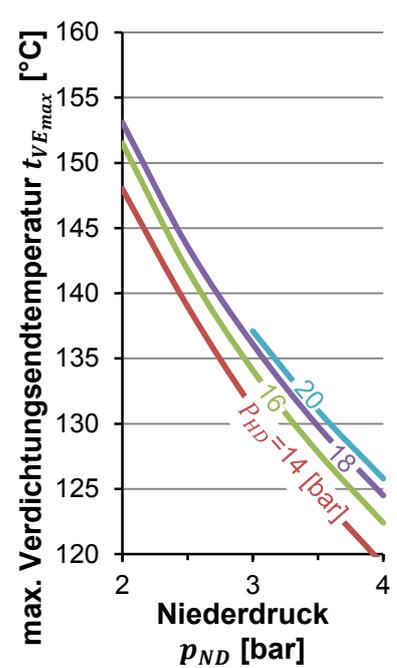


Abbildung 6-25: maximale Verdichtungsendtemperatur NH_3/NaSCN ($\Delta T_{\text{Absorber}_{\text{aus}}}=5\text{K}$, $t_{\text{VL}}=65^\circ\text{C}$)

Die hohe Wärmesenken-Austrittstemperatur bei Verwendung von $\text{NH}_3/\text{LiNO}_3$ ist auf die höhere Austrittstemperatur des Wassers beim Desorber zurückzuführen. Dadurch verringert sich die Wärmeleistung des Zwischenkühlers, weshalb es zu höheren Eintrittstemperaturen und folge dessen zu höheren Verdichtungsendtemperaturen am HD-Kompressor kommt.

In Abbildung 6-26 bis Abbildung 6-28 ist die Wärmeleistung von Absorber, Heißdampfkühler und Desorber für 18 bar Hochdruck und einer Vorlaufstemperatur von 65°C dargestellt. $\text{NH}_3/\text{LiNO}_3$ und NH_3/NaSCN weisen für Absorber und Desorber ähnliche Leistungen auf. Der geringfügig höhere COP -Wert von $\text{NH}_3/\text{LiNO}_3$ gegenüber NH_3/NaSCN lässt sich auf eine höhere übertragene Wärmeleistung im Heißdampfkühler zurückführen.

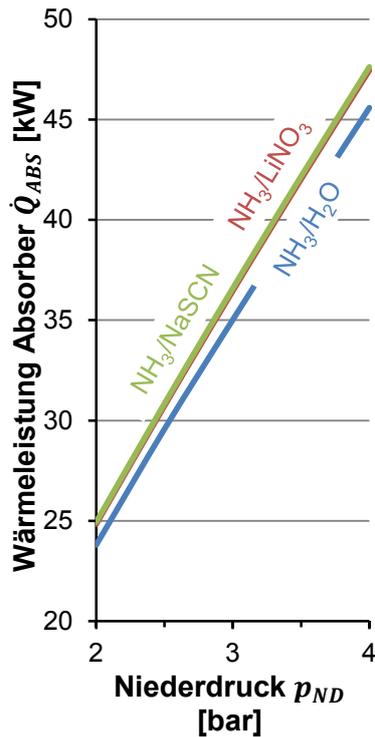


Abbildung 6-26: Wärmeleistung des Absorbers ($\Delta T_{\text{Absorber}_{\text{aus}}} = 5\text{K}$, $t_{\text{VL}} = 65^\circ\text{C}$, $p_{\text{HD}} = 18\text{ bar}$)

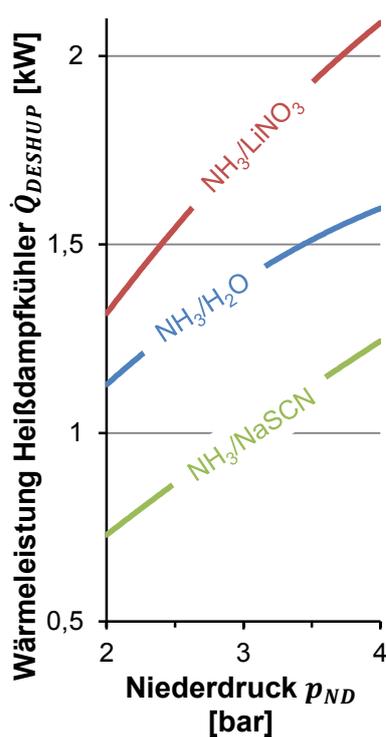


Abbildung 6-27: Wärmeleistung des Heißdampfkühlers ($\Delta T_{\text{Absorber}_{\text{aus}}} = 5\text{K}$, $t_{\text{VL}} = 65^\circ\text{C}$, $p_{\text{HD}} = 18\text{ bar}$)

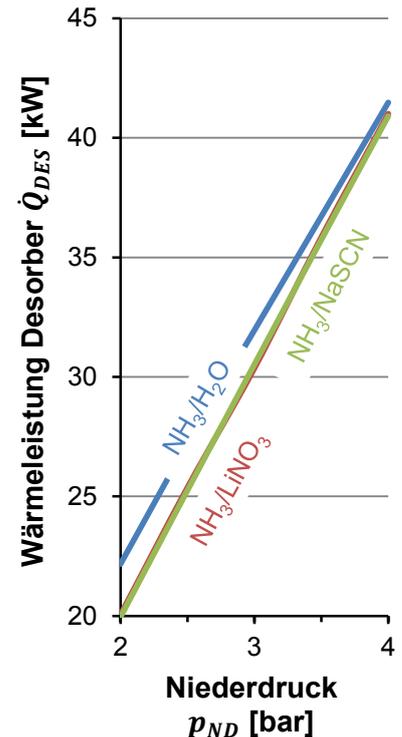


Abbildung 6-28: Wärmeleistung des Desorbers ($\Delta T_{\text{Absorber}_{\text{aus}}} = 5\text{K}$, $t_{\text{VL}} = 65^\circ\text{C}$, $p_{\text{HD}} = 18\text{ bar}$)

In Abbildung 6-29 ist die maximal erreichbare Austrittstemperatur der Wärmesenke über die Vorlauftemperatur aufgetragen. Es wurden hierbei wieder gleiche Temperaturdifferenzen am Absorberaustritt von 5K angenommen. $\text{NH}_3/\text{LiNO}_3$ und NH_3/NaSCN zeigen dabei ähnliche Eigenschaften. Mit $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ sind die erreichbaren Temperaturen deutlich geringer.

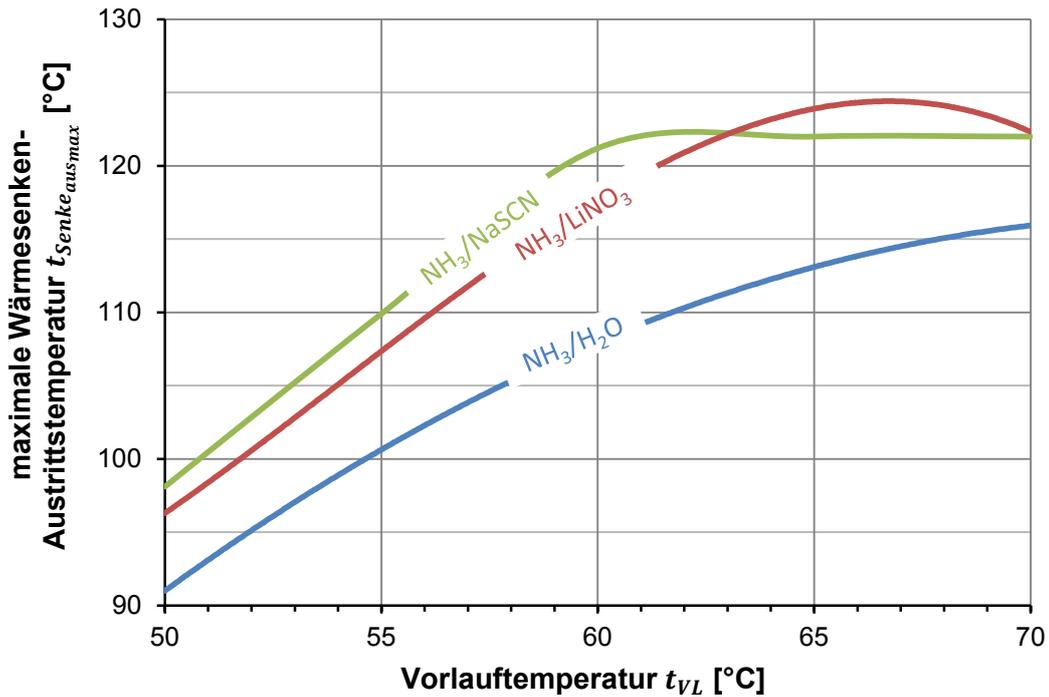


Abbildung 6-29: maximale Wärmesenken-Austrittstemperatur bei $\Delta T_{\text{Absorber}_{\text{aus}}} = 5\text{K}$

6.1.3 Ausnutzung des Lorenz-Prozesses

Ein Vorteil der Kompressions/Absorptions-Wärmepumpe ist die Annäherung an den Lorenz-Prozess im Absorber und Desorber. Dieser Vorteil kann mit einer Minimierung der Temperaturdifferenzen zwischen äußerem und innerem Medium an den Ein- und Ausgängen der Wärmetauscher ausgenutzt werden. Am Absorber lässt sich dies am besten mit der Anpassung der Sättigungstemperatur der reichen Lösung, also der Austrittstemperatur der Lösung, an die Temperatur der Wärmesenke bewerkstelligen. Das Stoffgemisch $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ zeigt, wie in Abbildung 6-30 (für eine Vorlauftemperatur von 65°C) zu sehen ist, durch den flacheren Kurvenverlauf das beste Verhalten (bedingt durch den Verlauf der Sättigungslinien im Lösungsfeld nach Raoult). Bei Änderung der Konzentration der reichen Lösung ändert sich die Temperaturdifferenz am Absorberaustritt am geringsten. Der Lorenz-Prozess wird weiterhin gut ausgenutzt.

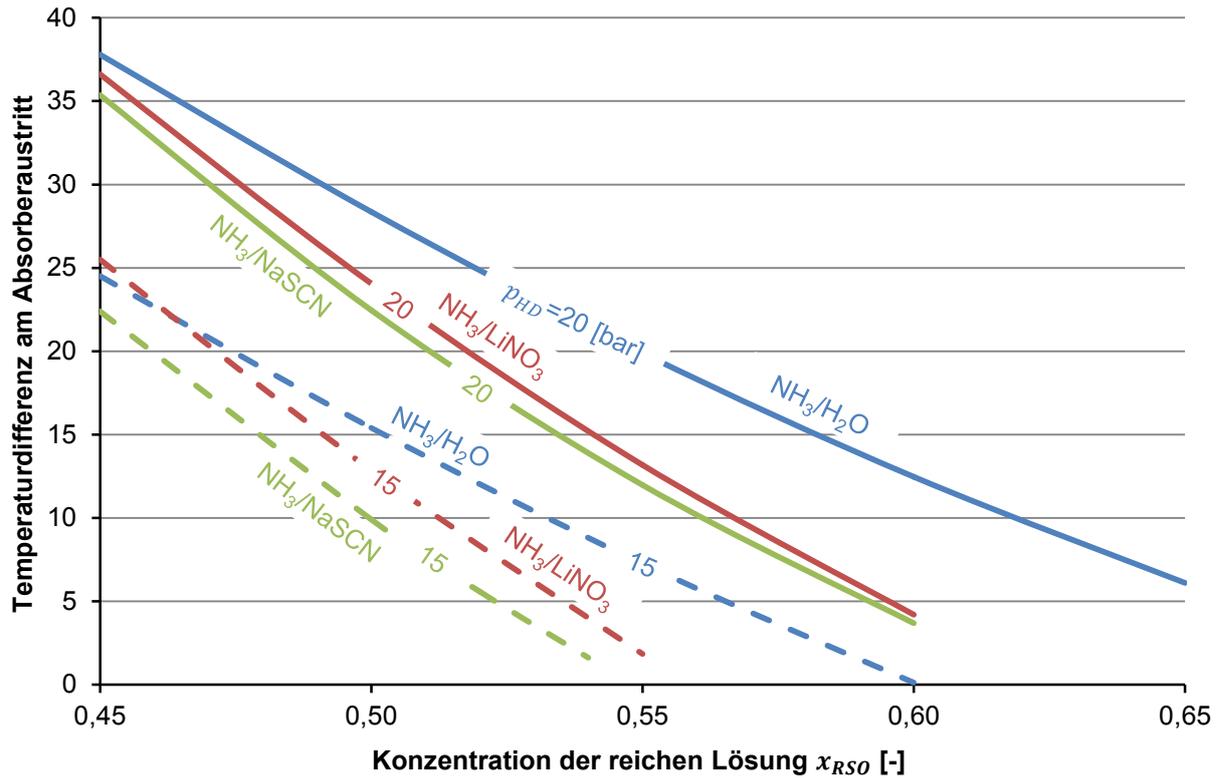


Abbildung 6-30: Temperaturdifferenz am Absorberaustritt bei einer Wärmesenktemperatur von 65°C

Andererseits treten bei Verwendung von $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ bei einer Änderung der Vorlauftemperatur größere Konzentrationsänderungen auf, wenn die Temperaturdifferenz am Absorberaustritt konstant gehalten werden sollte. Dieser Konzentrationsausgleich muss durch den Einbau größerer Ausgleichsbehälter gewährleistet werden.

6.1.4 Verdichtungsendtemperatur

Bei den Stoffgemischen $\text{NH}_3/\text{LiNO}_3$ und NH_3/NaSCN liegt das Kältemittel in der Gasphase immer als Reinstoff vor ($x=1$), bei $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ als Gemisch von Ammoniak und Wasserdampf. Bei Verdichtung von reinem Ammoniak kommt es, aufgrund der fehlenden kühlenden Wirkung des mitgeführten Wasserdampfes, zu höheren Verdichtungsendtemperaturen.

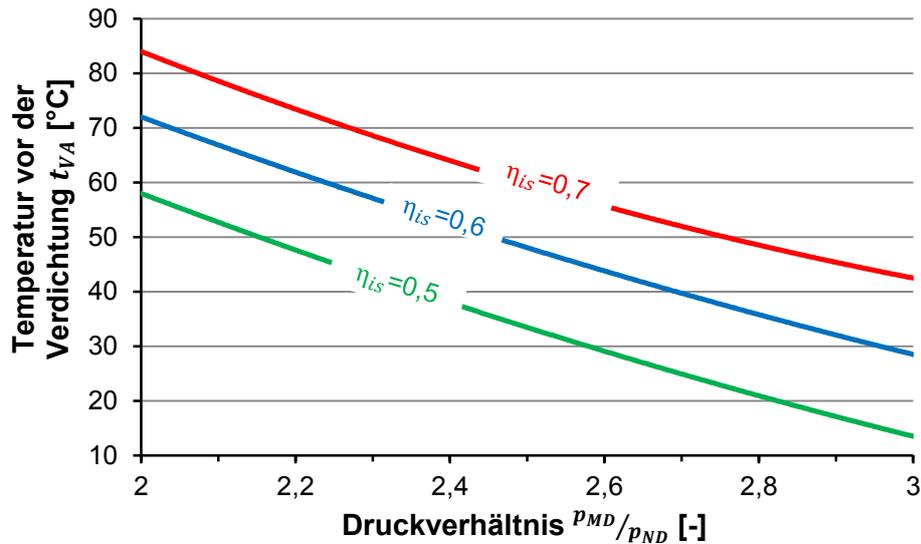


Abbildung 6-31 In Abbildung 6-31 ist die maximale Verdichtereintrittstemperatur über das Druckverhältnis (bei $p_{ND}=3$ bar) bei einer erlaubten Verdichtungsendtemperatur von 160°C für verschiedene isentrope Wirkungsgrade aufgetragen.

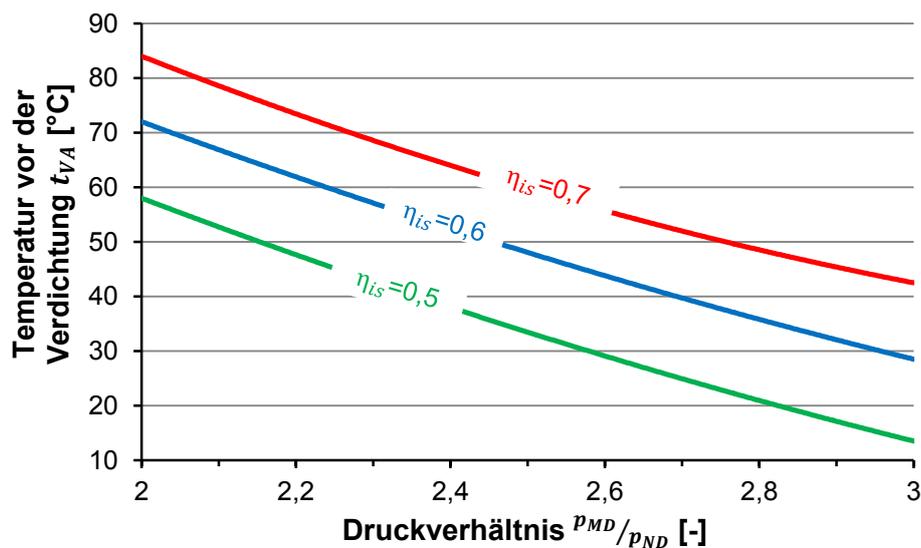


Abbildung 6-31: Zulässige Temperatur am Verdichtereintritt bei 160°C Verdichtungsendtemperatur in Abhängigkeit des Druckverhältnisses und des isentropen Wirkungsgrades ($p_{ND}=3$ bar)

6.1.5 Dampfgehalt nach Drossel

In Abbildung 6-32 ist der Dampfgehalt nach der Drossel über das Druckverhältnis (bei $p_{ND}=3$ bar) für die verschiedenen Stoffgemische und Ammoniakkonzentration aufgetragen. Das Stoffgemisch $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ weist dabei die günstigsten Eigenschaften auf. Grund dafür ist der Verlauf der Sättigungskurve im Lösungsfeld nach Raoult (p, t, x -Zusammenhang im relevanten Bereich). Die Dampfzahl nach der Drossel ist von den Drücken, der Konzentration und der Temperatur vor der Drosselung abhängig. Diese Faktoren sind mit Ausnahme der Drosseleintrittstemperatur in Abbildung 6-32 berücksichtigt. Dem zufolge kann eine niedrige

Dampfzahl auf eine stärker unterkühlte Lösung am Drossel Eintritt zurückgeführt werden. Eine hohe Dampfzahl nach der Drossel besagt, dass der Eintrittszustand fast gesättigt ist. Das kann an einer geringeren Wärmeübertragung im Lösungswärmetauscher bzw. an einer geringen Temperaturdifferenz in diesem liegen. Dabei ist wichtig hier zu erwähnen, dass bei gleichen Konzentrationen der reichen Lösung x_{RSO} bei den Stoffgemischen unterschiedliche Sättigungstemperaturen vorherrschen.

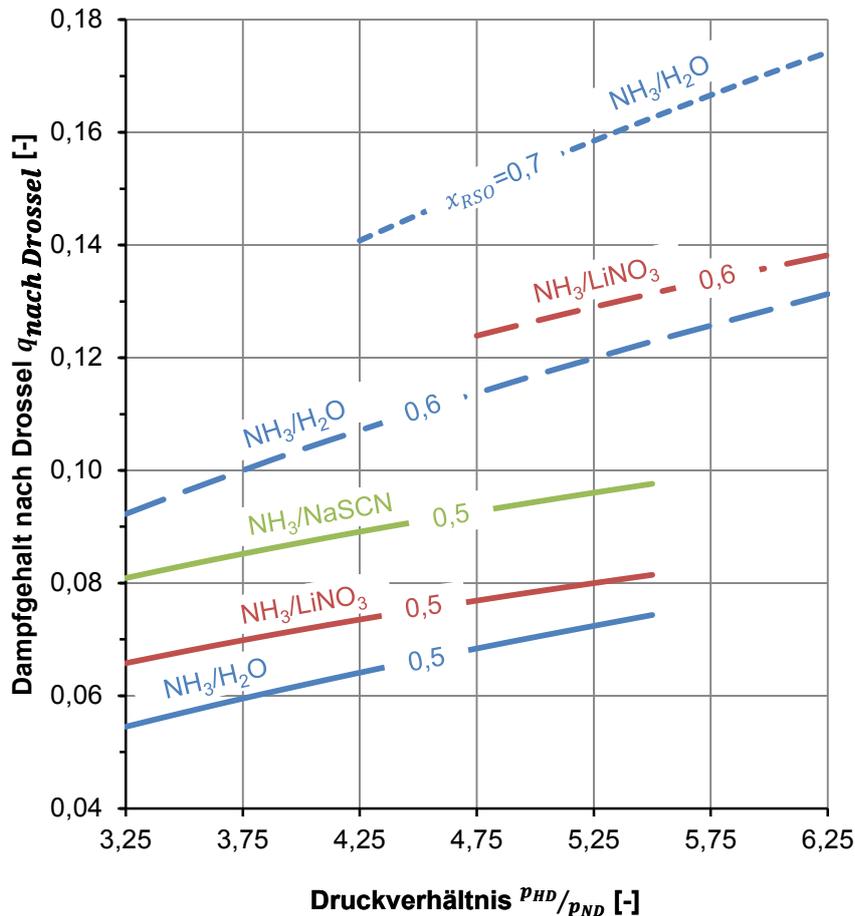


Abbildung 6-32: Dampfgehalt am Austritt der Drossel in Abhängigkeit des Druckverhältnisses und der Konzentration der reichen Lösung

6.1.6 Schaltungsvarianten

Die Variante 2, zu sehen in Abbildung 4-17 für NH_3/H_2O und Abbildung 4-20 für $NH_3/LiNO_3$ bzw. $NH_3/NaSCN$, mit der zusätzlichen Kältemitteldampf abzweigung nach der Drossel, führt zu geringeren Kompressorein- und austrittstemperaturen am Niederdruckkompressor sowie geringfügig verbesserten Leistungszahlen. Der entnommene Dampf umgeht den Desorber über eine Bypassleitung, muss somit nicht erhitzt werden (geringere Desorberleistung) und kühlt das vom Separator kommende Kältemittel. Durch die geringeren Temperaturen sind höhere Verdichtungsverhältnisse und folglich höhere Absorberdrücke und Austrittstemperaturen der Wärmesenke möglich.

In Abbildung 6-33 wurde ein Hochdruckniveau von 20 bar und eine zulässige Verdichtungsendtemperatur von 160°C bei der Simulation angenommen. Es wurden erreichbare Austrittstemperaturen der Wärmesenke (ohne Aufspaltung des Wasserstrangs vor dem Heißdampfkühler) berechnet und über der Vorlauftemperatur miteinander verglichen. Für $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ und $\text{NH}_3/\text{LiNO}_3$ sind vor allem bei höheren Vorlauftemperaturen deutliche Verbesserungen durch Schaltungsvariante 2 zu erwarten. Dies ist damit zu erklären, dass bei höheren Vorlauftemperaturen das vom Separator kommende Kältemittel heißer ist. Somit hat das kühlere Kältemittel, welches von der Drossel kommt eine weitreichende Kühlwirkung. Variante 2 bietet also Vorteile bei Anwendungsfällen, bei denen es zu hohen Verdichtungsendtemperaturen am Niederdruckverdichter kommen würde. Die Kompressoreintrittstemperatur lässt sich aber auch durch das Abzweigen eines größeren Wasserstroms zum Wärmetauscher vor dem Niederdruckverdichter verschieben. Dieser wurde für alle, den Verdichtern vorgeschalteten Wärmetauscher, mit 100 kg/h angenommen.

Da bei NH_3/NaSCN nicht die Verdichtungsendtemperaturen die entscheidenden Grenzen darstellen, sondern die Kristallisationsgrenze, ist mit Variante 2 keine Verbesserung zu erwarten.

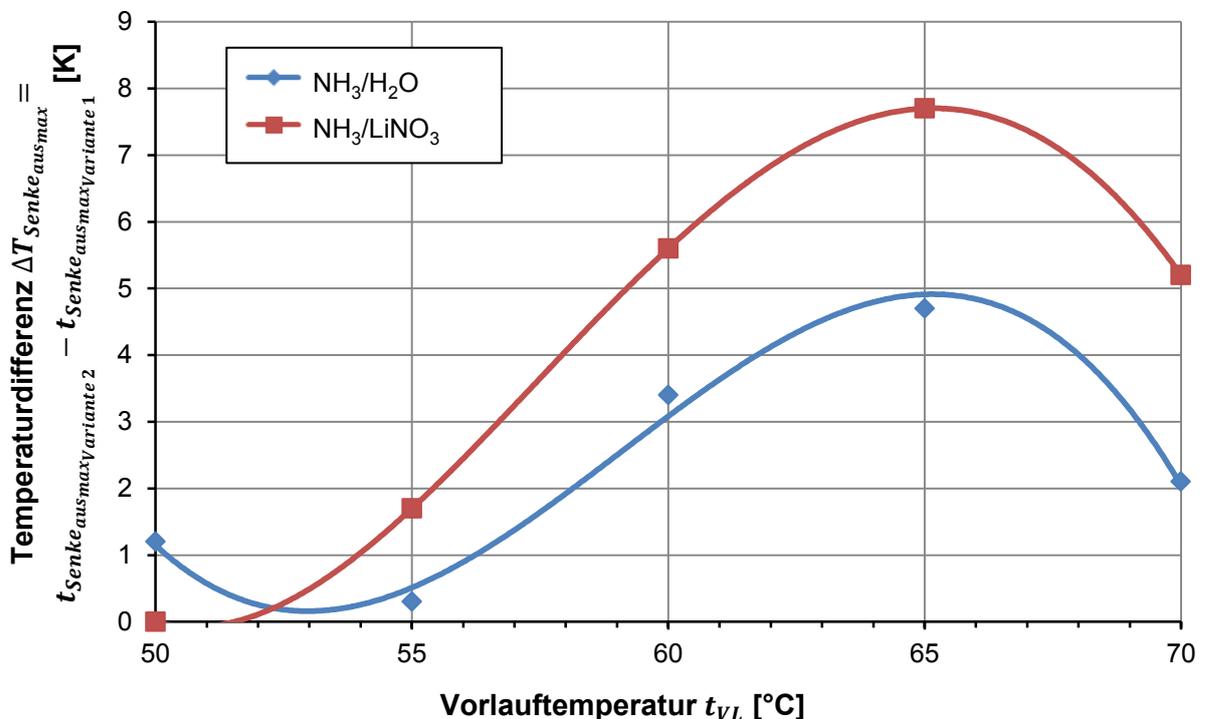


Abbildung 6-33: Vergleich der erreichbaren Austrittstemperaturen mit den unterschiedlichen Schaltungsvarianten

6.2 Erkenntnisse aus der Wärmeübergangs- und Druckverlustberechnung

Auf den folgenden Seiten erfolgt eine Zusammenfassung der Ergebnisse aus der Wärmeübergangs- und Druckverlustberechnung für den Absorber und Desorber.

6.2.1 Viskosität

Eine grobe Abschätzung des Druckverlustes der verschiedenen Arbeitsstoffgemische konnte durch Berechnen und Vergleichen der kinematischen Viskosität ν erfolgen. Wie in Abbildung 6-34 zu sehen ist, ist die kinematische Viskosität der gesättigten Flüssigkeit im relevanten Konzentrationsbereich von $\text{NH}_3/\text{LiNO}_3$ am höchsten und die von $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ am niedrigsten. Aus diesen Werten kann geschlossen werden, dass der Betrieb mit $\text{NH}_3/\text{LiNO}_3$ den höchsten Druckverlust p_v zur Folge hat sofern die Komponenten nicht größer ausgeführt werden ($\nu \uparrow \rightarrow Re \downarrow \rightarrow \xi \uparrow \rightarrow p_v \uparrow$).

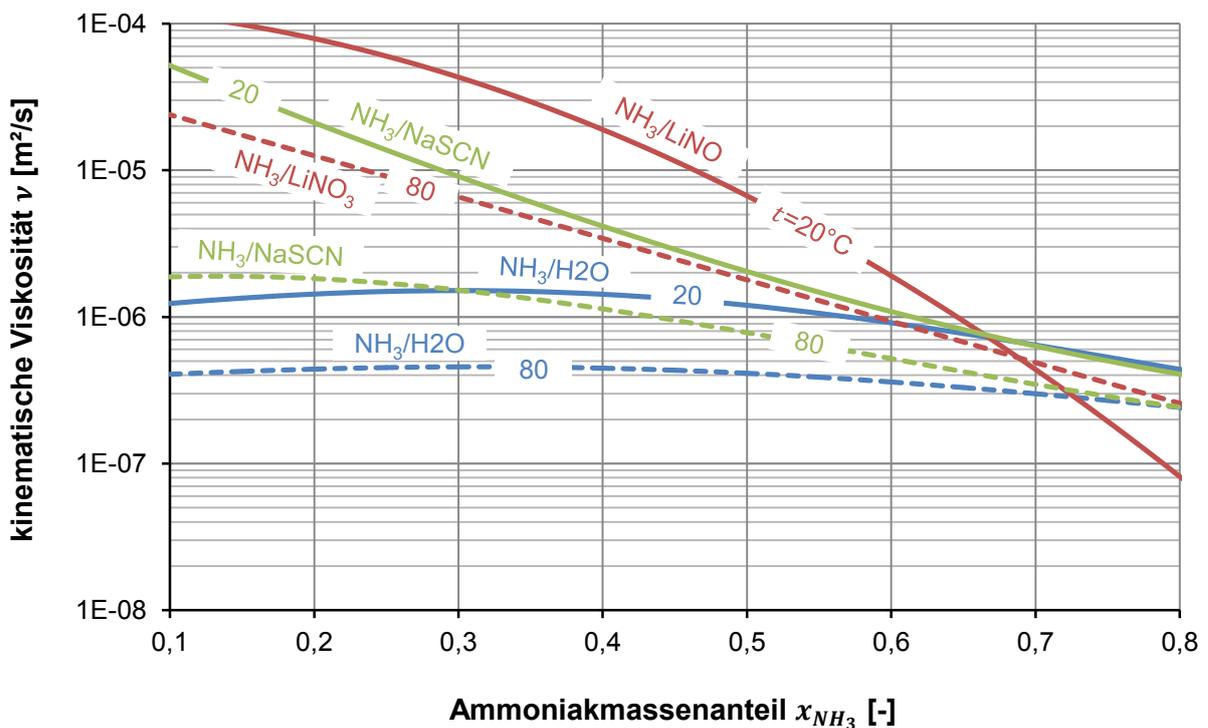


Abbildung 6-34: kinematische Viskosität der verschiedenen Arbeitsstoffgemische (im Sättigungszustand)

6.2.2 Betrachtete Wärmetauscher

Zunächst wurden für beide Stoffgemische dieselben Wärmetauscher in Betracht gezogen. Die Berechnung wurde mit einem Plattenwärmetauscher der Firma „Alfa Laval“ mit der Bezeichnung „AlfaNova 52“ durchgeführt. Bereits Zacarías et al. (2010) haben in ihrer Arbeit einen Wärmetauscher vom selben Hersteller und gleicher Baureihe für Untersuchungen des

Wärmeübergangs beim Sieden von Ammoniak/Lithiumbromid-Mischungen verwendet. Die Geometrie dieses Wärmetauschers ist in Abbildung 6-35 zu sehen.

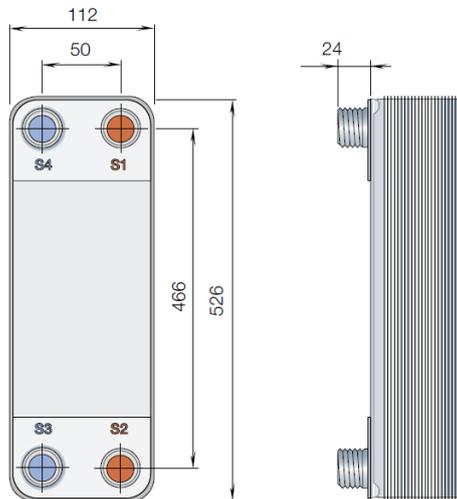


Abbildung 6-35: Abmessungen des Plattenwärmetauschers „AlfaNova 52“ (vgl. <http://www.alfalaval.com>, 15.10.2012)

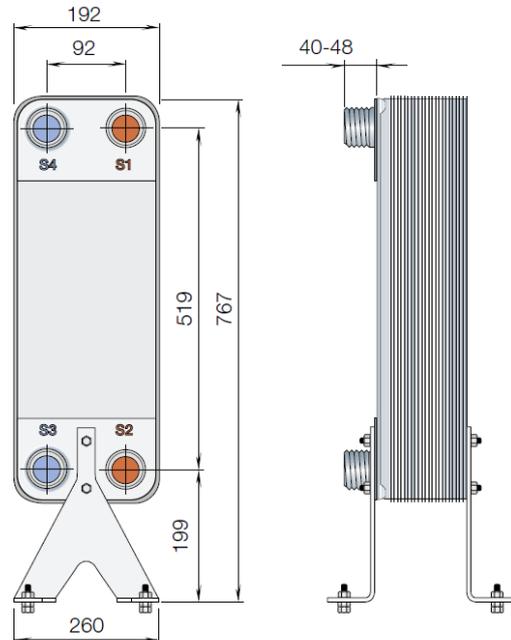


Abbildung 6-36: Abmessungen des Plattenwärmetauschers „AlfaNova 76“ (vgl. <http://www.alfalaval.com>, 16.10.2012)

Dieser aus Edelstahl hergestellte Wärmetauscher besitzt eine hohe Korrosionsbeständigkeit und diese Bauart ermöglicht es, bis zu 120 Platten hintereinander anzuordnen (vgl. <http://www.alfalaval.com>, 15.10.2012). Die Maße des Wärmetauschers „Alfa Nova 52“, welche für die Wärmeübergangsberechnung benötigt wurden, wurden entweder von Garzón (2010, S. 106) oder aus Datenblättern entnommen.

Effektive Plattenlänge	$L_{eff_{PWT}}$	441 [mm]
Breite des Prägungsmusters	$B_{eff_{PWT}}$	100 [mm]
Amplitude der Wellenprägung	\hat{a}	1 [mm]
Wellenlänge der Prägung	λ	7 [mm]
Prägungswinkel	φ	65 [°]
Dicke der Wärmetauscherplatten	s_{PWT}	0,4 [mm]

6.2.3 Druckverlust

Nach einer ersten Berechnung wird ersichtlich, dass der Druckverlust für $\text{NH}_3/\text{LiNO}_3$ vor allem im Desorber sehr hoch ist. In Abbildung 6-37 ist für einen Referenzfall ($t_{VL}=60$ [°C], $x_{RSO}=0,6$ [-], $p_{HD}=20$ [bar] und $p_{ND}=2,175$ [bar] für $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ und $t_{VL}=60$ [°C], $x_{RSO}=0,6$ [-], $p_{HD}=19$ [bar] und $p_{ND}=1,845$ [bar] für $\text{NH}_3/\text{LiNO}_3$) der aufsummierte Druckverlust über den Wärmetauscher zu sehen. Durch Verwendung eines anderen Wärmetauschers – hier fiel die Wahl auf den größer

ausgeführten Plattenwärmetauscher „AlfaNova 76“ (Abmessungen Abbildung 6-36 zu entnehmen) – konnte der berechnete Druckverlust für den Referenzfall im Absorber von 20 auf 7 mbar und im Desorber von 740 auf 240 mbar reduziert werden.

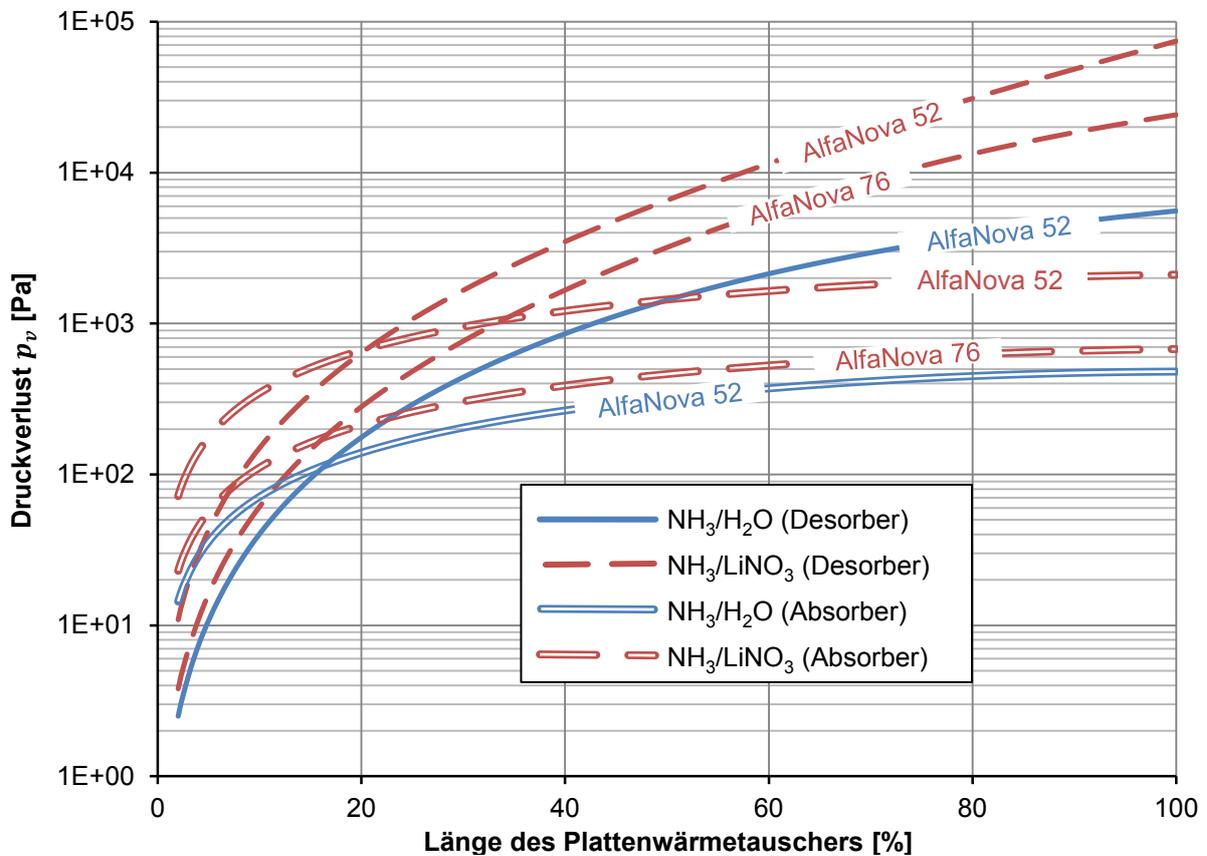


Abbildung 6-37: Berechneter Druckverlust der reichen Lösung über die Länge des Desorbers

Die Abmaße und das Profil für den Wärmetauscher „AlfaNova 76“ konnten von Zacarias et al. (2010) bzw. aus Messungen entnommen werden.

Effektive Plattenlänge	$L_{eff_{PWT}}$	494 [mm]
Breite des Prägungsmusters	$B_{eff_{PWT}}$	180 [mm]
Amplitude der Wellenprägung	\hat{a}	1,2 [mm]
Wellenlänge der Prägung	λ	9,85 [mm]
Prägungswinkel	φ	58,5 [°]
Dicke der Wärmetauscherplatten	s_{PWT}	0,4 [mm]

6.2.4 Wärmeübergang

Vergleicht man die Wärmedurchgangszahlen für gleiche Wärmetauscher („AlfaNova 52“) bei einer Einstellung der Parameter, welche zu maximalen Wärmesenken-Austrittstemperaturen führen - in Abbildung 6-11 sind diese Parameter abzulesen - wird ersichtlich, dass vor allem im Desorber bei $\text{NH}_3/\text{LiNO}_3$ ein schlechterer Wärmeübergang stattfindet. Zu erwähnen ist, dass bei

der Berechnung des Wärmeüberganges von $\text{NH}_3/\text{LiNO}_3$ der Faktor nach Táboas et al. (2011) (dieser gilt nur für $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$) nicht berücksichtigt wurde.

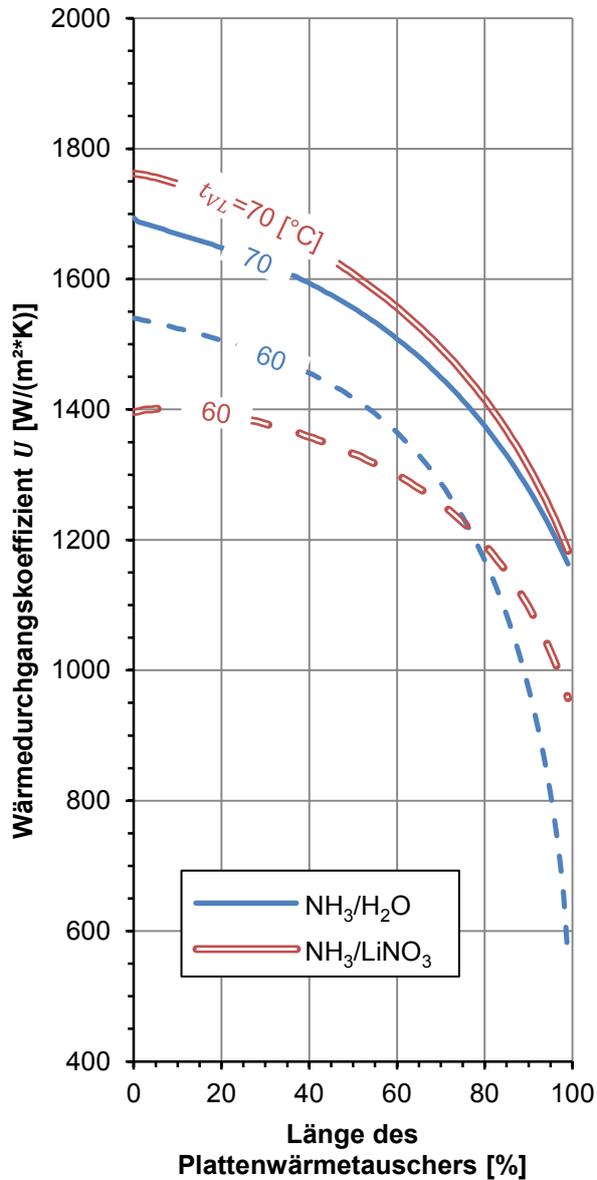


Abbildung 6-38: Berechnete
Wärmedurchgangszahl über die Länge des
Absorbers

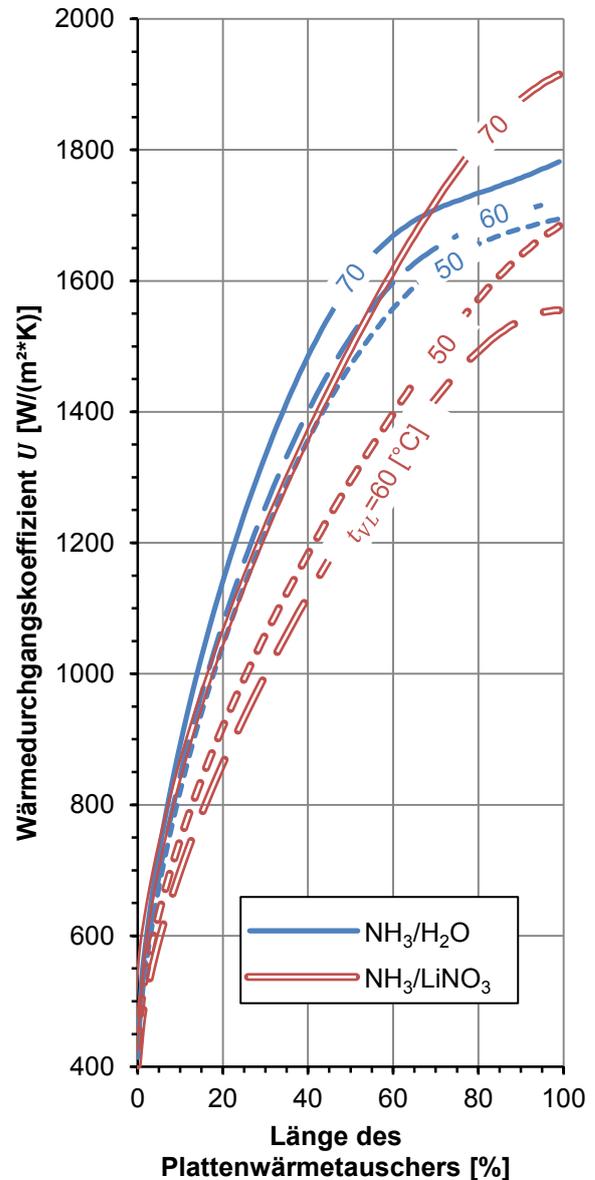


Abbildung 6-39: Berechnete
Wärmedurchgangszahl über die Länge des
Desorbers

Bei Verwendung zwei verschiedener Wärmetauscher für die Stoffgemische (für $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ „AlfaNova 52“ und für $\text{NH}_3/\text{LiNO}_3$ „AlfaNova 76“), steigt aufgrund der größeren Wärmetauscherfläche des „AlfaNova 76“ dessen Wärmetauschereffizienz η_{PWT} . In Abbildung 6-41 ist das im Temperaturverlauf über den Desorber gut zu erkennen. Dabei wurde eine Vorlauftemperatur von 65°C angenommen.

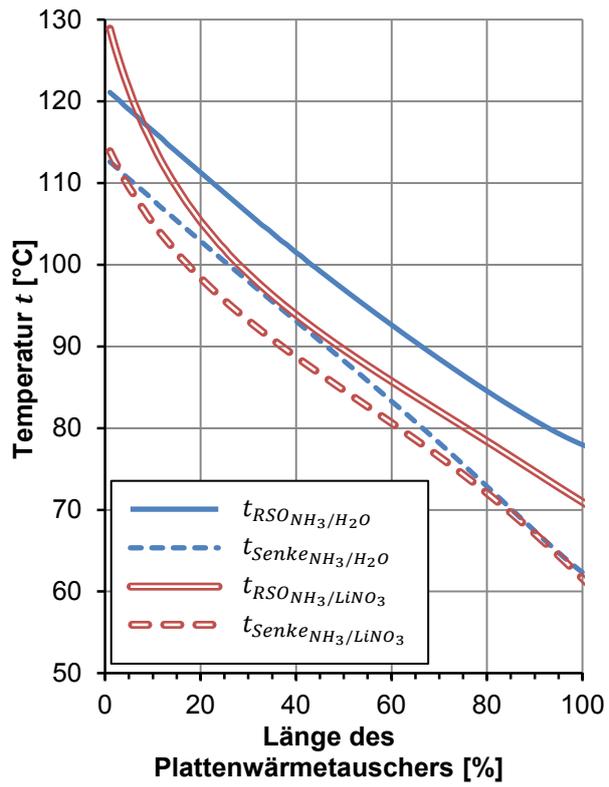


Abbildung 6-40: Berechneter Temperaturverlauf im Absorber

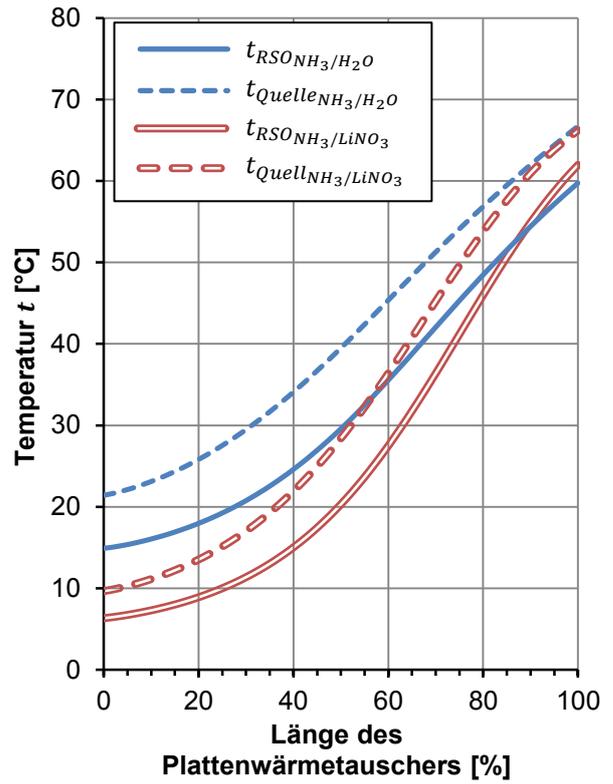


Abbildung 6-41: Berechneter Temperaturverlauf im Desorber

7 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Anwendung alternativer Arbeitsstoffgemische in Kompressions/Absorptions-Wärmepumpen untersucht. Die Auslegung der Komponenten erfolgte für Austrittstemperaturen der Wärmesenke von über 100°C, weshalb von einer Hochtemperaturanwendung gesprochen werden kann. Die Leistung der Anlage ist durch den Volumenstrom des ND-Verdichters (46 m³/h) beschränkt.

Aufbau

Als Grundschialtung für die Kreislaufbetrachtung wurde die bereits von Nordtvedt (2005) eingesetzte Schaltung einer Kompressions/Absorptions-Wärmepumpe verwendet. Diese enthält einen Lösungswärmetauscher zur Steigerung der Effizienz, eine zweistufige Verdichtung mit Zwischenkühlung sowie einen Heißdampfkühler. Für die Simulation in dieser Arbeit wurde diese Schaltung um Wärmetauscher ergänzt, die mit vom Desorber kommenden kaltem Wasser gespeist werden. Diese sollen die Kompressoreintrittstemperatur zusätzlich senken.

Recherche von Arbeitsstoffgemischen

Die anfänglich durch die große Auswahl an potentiellen Arbeitsstoffgemischen (wie z.B. H₂O/LiBr, CO₂/DEA, CO₂/DGA...) breit durchgeführte Suche wurde wegen der weitreichenden Anwendung von NH₃-Kompressoren in der Praxis auf Arbeitsstoffgemische mit Ammoniak als Kältemittel beschränkt.

Da es sich um reale Mischungen handelt, war es eine Herausforderung, Stoffdatenbanken zu finden, deren Umfang eine Simulation bzw. eine Wärmeübergangsberechnung ermöglichen. Für die Kreislaufberechnung waren vor allem der Sättigungsdruck und die Enthalpie der Lösung für die Simulation notwendig. Für die Wärmeübergangsberechnung waren weitere Stoffdaten wie zum Beispiel die Wärmeleitfähigkeit oder die Viskosität erforderlich.

Für das Stoffgemisch Ammoniak/Wasser, das für dieses Wärmepumpenkonzept bereits mehrfach untersucht wurde, gibt es diesbezüglich umfangreiche Ergebnisse und Stoffdatenbanken für die Berechnung. Messdaten und Zustandsgleichungen, deren Ausführlichkeit ebenfalls für die Kreislaufberechnung ausreichten, waren für die Arbeitsstoffgemische Ammoniak/Lithiumnitrat und Ammoniak/Natriumthiocyanat zu finden. Da bei diesen Gemischen feste Lösungsmittel verwendet werden, waren Kristallisationsgrenzen zu berücksichtigen.

Simulation

Die Simulation wurde, aus Vergleichszwecken und der Überprüfung der gewonnenen Ergebnisse, teilweise parallel in Aspen Plus[®] und EES durchgeführt.

Begonnen wurde mit der Simulation in Aspen Plus[®]. Für $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ konnte man den Kreislauf anhand der programmierten Stoffdaten berechnen. Bei dem Stoffgemisch $\text{NH}_3/\text{LiNO}_3$ musste zunächst eine Regression der Messwerte aus der Literatur durchgeführt werden. Neben dem von Libotean et al. (2007) vorgeschlagenen Modell zur Regression des Sättigungsdruckes, wurde ein passendes Modell zur Regression der Enthalpiewerte gesucht. Hierbei konnte die Regression der Enthalpiewerte nur unzureichend genau durchgeführt werden (sowohl für die flüssige als auch gasförmige Phase), was zu großen Abweichungen im Vergleich zu den nachfolgend berechneten Ergebnissen in EES führte. Da für das Stoffgemisch NH_3/NaSCN kein Ansatz einer Regression in der Literatur zu finden war, wurde hier auf eine Simulation in Aspen Plus[®] verzichtet.

In EES war die Implementierung von Zustands- und Stoffdaten in Form von aus der Literatur entnommenen Gleichungen für alle Stoffgemische möglich. Ergänzend zur Grundschialtung wurde in EES eine Modifizierung des Kreislaufes vorgenommen, indem man den Dampf nach der Drossel abzweigt und diesen nach dem Desorber direkt dem Kältemittelstrang wieder beimengt. Ziel war hierbei die Absenkung der Eintrittstemperatur am Niederdruckkompressor und der damit verbundenen Möglichkeit der Erhöhung des Druckverhältnisses oder der Verringerung der Kompressoraustrittstemperatur.

Simulationsergebnisse

Als Randbedingungen der Simulationsrechnung wurden eine zulässige Verdichtungsendtemperatur von 160°C , ein maximaler Verdichtungsenddruck von 20 bar und isentrope Wirkungsgrade der Verdichter von 0,6 festgelegt. Mit einem theoretischen Volumenstrom von $46 \text{ m}^3/\text{h}$ am ND-Verdichter wurde der Leistungsbereich der Anlage begrenzt.

NH_3/NaSCN zeigte in den Berechnungen sehr gute Effizienzwerte. Es konnten über den gesamten untersuchten Betriebsbereich der Vorlauf-temperatur von 50 bis 70°C Austrittstemperaturen der Wärmesenke über 120°C erzielt werden. Zusätzlich erreicht dieses Stoffgemisch bei vorgegebener Wärmesenken-Austrittstemperatur die höchsten *COP*-Werte. Ein großer Nachteil, der auch zum Ausschluss dieses Arbeitsstoffgemisches für das Konzept geführt hat, ist die hohe Kristallisationsgefahr am Desorberaustritt. Die oben angeführten positiven Ergebnisse wurden jeweils bei Betriebsbedingungen erreicht, bei denen die

Konzentration der armen Lösung nach dem Desorber knapp über der Kristallisationsgrenze liegt.

$\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ besitzt den Vorteil, dass dessen Betriebsbereich nicht durch Kristallisation eingeschränkt ist. Über den untersuchten Bereich der Vorlauftemperatur (50 bis 70°C) zeigt dieses Arbeitsstoffgemisch bei maximaler Auslegung hinsichtlich der Austrittstemperaturen der Wärmesenke stets Werte unter 120°C . Bei vorgegebenen Wärmesenken-Austrittstemperaturen sind die *COP*-Werte niedriger als die von $\text{NH}_3/\text{LiNO}_3$ und NH_3/NaSCN . Durch den Verlauf der Sättigungslinien im Lösungsfeld (Raoult'sche Darstellung) kann ein tiefes Temperaturniveau des Wärmequellenaustritts erreicht werden. Der Dampfgehalt nach der Drossel ist bei diesem Stoffgemisch niedrig. Da $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ bei Erhöhung des Verdichtungsenddruckes eine stark steigende Wärmesenken-Austrittstemperatur bei nur leichtem Abfall des *COP*-Wertes zeigt, besitzt dieses Stoffgemisch vor allem bei hohem Hochdruckniveau gute Eigenschaften.

$\text{NH}_3/\text{LiNO}_3$ besitzt wie NH_3/NaSCN Kristallisationsbereiche. Die Gefahr, diese Bereiche im Betrieb zu erreichen, ist aber sehr gering. Die erreichbare Austrittstemperatur der Wärmesenke ist vor allem bei höheren Vorlauftemperaturen über 60°C im Vergleich zu $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ und NH_3/NaSCN höher. Obwohl mit diesem Stoffgemisch höhere Temperaturen erreicht werden, sind die *COP*-Werte ähnlich denen mit der Stoffpaarung $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$. So kann z.B. bei einer Vorlauftemperatur von 65°C eine zusätzliche Erhöhung der Wärmesenken-Austrittstemperatur von über 8K auf 126°C bei gleichen *COP*-Werten erreicht werden. Bei gleichen Austrittstemperaturen kommt es über den gesamten Bereich der Vorlauftemperatur zu höheren *COP*-Werten als bei $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$.

Wärmeübergangs- und Druckverlustberechnung

Aus der Wärmeübergangsberechnung können die benötigten Wärmetauscherflächen für die verwendeten Plattenwärmetauscher berechnet werden. Die Wärmetauscher im Kreislauf mit den größten Wärmeleistungen sind der Absorber und Desorber. In diesen herrscht stets eine zweiphasige Strömung. Somit musste zusätzlich zur einphasigen Wärmeübergangsberechnung eine Berechnung des Wärmeübergangs beim Strömungssieden im Desorber bzw. bei der Absorption im Absorber durchgeführt werden. Die Berechnung des Druckverlustes erfolgte ebenfalls durch eine zweiphasige Betrachtung.

Für eine genauere Berechnung wurde der Wärmeübergang bzw. der Druckverlauf in Teilabschnitten berechnet. Mit der Anwendung erweiterter Rechenmodelle für zweiphasige Strömungen konnten Wärmeübertragung und Druckverlust detaillierter untersucht werden.

Ergebnisse aus der Wärmeübergangs- und Druckverlustberechnung

Aufgrund der hohen dynamischen Viskosität von $\text{NH}_3/\text{LiNO}_3$ bei niedrigen Temperaturen, ist der Druckverlust im Desorber größer als bei den anderen Stoffpaarungen. Aus diesem Grund musste eine etwas größere Bauart des Wärmetauschers gewählt werden, um den Druckverlust zu reduzieren. Vergleicht man die Wärmeübergangszahlen der beiden Stoffgemische bei gleicher Wärmetauschergeometrie und Strömungsbedingungen, ist ersichtlich, dass $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ bessere Eigenschaften bei der Wärmeübertragung aufweist.

Ausblick

Im weiteren Verlauf soll eine Versuchsanlage mit dem Arbeitsstoffpaar $\text{NH}_3/\text{LiNO}_3$ am Institut für Wärmetechnik aufgebaut und damit die aus der Simulation bzw. Berechnung gewonnenen Daten mit Messergebnissen überprüft werden.

8 LITERATURVERZEICHNIS

- Åhlby** Lena, 1992: *The compression/absorption heat pump cycle - system simulations*, in *Department of Heat and Power Technology*; Chalmers University of Technology; Göteborg; Schweden
- Alefeld** Georg, **Radermacher** Reinhard, 1993: *Heat conversion systems*; CRC Press (Boca Raton); ISBN 0849389283
- Alfa Laval** [Online] – 15.10.2012 - *Beschreibung Plattenwärmetauscher AlfaNova 52*; http://local.alfalaval.com/de-de/products-and-solutions/heat-transfer/plate-heat-exchangers/alfanova/Documents/AlfaNova_52.pdf
- Alfa Laval** [Online] – 16.10.2012 – *Beschreibung Plattenwärmetauscher AlfaNova 76*; http://local.alfalaval.com/de-de/products-and-solutions/heat-transfer/plate-heat-exchangers/alfanova/Documents/AlfaNova_76.pdf
- Altenkirch** E., 1950: *Kompressionskältemaschine mit Lösungskreislauf*, in *Kältetechnik 2*; Heft 10 bis 12
- Altenkirch** E., 1951: *Der Einfluß endlicher Temperaturdifferenzen auf die Betriebskosten von Kompressionskälteanlagen mit und ohne Lösungskreislauf*, in *Kältetechnik 3*; Heft 8 bis 10
- AppliChem** [Online] – 22.10.2012 – *Sicherheitsdatenblatt Natriumthiocyanat*; http://www.applichem.com/fileadmin/datenblaetter/A5295_de_DE.pdf
- Aspen Plus**®, 2010; programminterne Beschreibung (Version Aspen Plus® V7.2)
- Aspen Tech** [Online] – 4.10.2012 - <http://www.aspentech.com/core/aspen-plus.aspx>
- Atkins** P., **MacDemott** A., 1982: *The Born Equation and Ionic Solvation*; Oxford; England
- Bercescu** V. et al., 1983: *Aspects du fonctionnement d'une installation experimentale de pompe de chaleur avec compression mecanique et circulation additionelle de la solution*, in *Preprints to the 16th International Congress of Refrigeration*; Bukarest; Rumänien
- Bergmann** Gyorgy, **Hivessy** Geza, 1990: *Experimental hybrid heat pump of 1000kW heating capacity*, in *Proceedings of the 4th International Conference on Application and Efficiency of Heat Pump Systems in Environmentally Sensitive Times*; Budapest; Ungarn
- Berntsson** T, **Berntsson** K.M., **Panholzer** H., 1985: *Heat transfer of nonazeotropic mixtures in a falling film evaporator*; ASHRAE Annual Meeting; Honolulu; USA
- Boyko** L.D., **Kruzhilin** G.N., 1967: *Heat transfer and hydraulic resistance during condensation of steam in a horizontal tube and in a bundle of tubes*, *International Journal of Heat Transfer and Mass Transfer*, Vol. 10
- Brunin** Olivier, 1995: *Pompe à chaleur à compression-absorption: Etude et realisation expérimentale*, in *Mécanique Energétique*; Universit de Nancy 1; Frankreich

- Chaudhari** Shirrang K., **Salvera** Daniel, **Coronas** Alberto., 2011: *Densities, Viscosities, Heat Capacities, and Vapor-Liquid Equilibria of Ammonia - Sodium Thiocyanate Solutions at Several Temperatures*; Universitat Rovira i Virgili; Tarragona; Spanien
- Conde-Petit** M., 2006: *Thermophysical Properties of {NH₃ + H₂O} mixtures for the industrial design of absorption refrigeration equipment*; Zürich; Schweiz
- Cube von** H., **Steimle** F., **Lotz** H., 1997: *Lehrbuch der Kältetechnik - Band 1*, 4. Auflage; C.F. Müller Verlag; Heidelberg, Deutschland; ISBN 3-7880-7509-0
- Ferreira** C.A. Infante, 1984: *Thermodynamic and physical property data equations for ammonia-lithium nitrate and ammonia-sodium thiocyanate solutions*; Delft University of Technology; Niederlande
- Fischer** L., **Martin** H., 1997: *Friction factors for fully developed laminar flow in ducts confined by corrugated parallel walls*; Universität Karlsruhe, Deutschland
- Frigopol** [Online] – 3.10.2012 - *Trennhauben-Kälte-Kompressoren (7-DLC-1,5 bis 46L-DLD-13)*; http://www.frigopol.com/_pdf/4ae839bced8bd.pdf
- Frigopol** [Online] – 5.10.2012 – *Trennhauben-Kälte-Kompressoren (3-DZA-0,5 bis 46L-DLYB-13)*; http://www.frigopol.com/_pdf/4ae8132fad48a.pdf
- Fuchs Europe Schmierstoffe**, 2010: *Kältemaschinenöle 2010/2011*; http://www.fuchs-europe.de/uploads/media/RENISO_Kaeltemaschinenoele_Broschuere_deutsch_2010-2011.pdf
- Garzón** R., 2010: *Estudio de máquinas de absorción con la disolución nitrato de litio-amoniaco. Ciclos híbridos potenciados con compresión mecánica*; Universidad Carlos III de Madrid; Spanien
- GESTIS-Stoffdatenbank** [Online] – 23.10.2012 - *Ammoniak, wasserfrei*; <http://gestis.itrust.de>
- Glück** B., 1988: *Hydrodynamische und gasdynamische Rohrströmung: Druckverluste*; VEB Verlag für Bauwesen; Berlin; Deutschland
- Groll** E.A., 1997: *Current status of absorption/compression cycle technology*; Proceedings of the 1997 ASHRAE Winter Meeting; Philadelphia; USA
- Groll** E.A., **Radermacher** R., 1994: *Vapour compression heat pump with solution circuit and desorber/absorber heat exchange*, in *Proceeding of the International Absorption Heat Pump Conference*; University of Maryland; College Park; USA
- Grote** K., **Feldhusen** J., 2007: DUBBEL – Taschenbuch für Maschinenbau, 22. Auflage; Springer Verlag; Berlin; Deutschland; ISBN-10: 3540497145; ISBN-13: 978-3540497141
- Hannl** David, 2011: *Experimentelle Analyse einer NH₃/H₂O – Absorptionswärmepumpe für die solare Kühlung*; Technische Universität Graz; Diplomarbeit; Österreich
- Heard** Christopher L., **Ayala** Ramón, 2003: *Carbon and stainless steel in solutions of lithium nitrate in ammonia at moderate temperatures*; Mexiko

- Hewitt N.J., McMullan J.T., Henderson P.C., Mongey B.**, 2000: *Advanced cycles and replacement working fluids in heat pumps*; University of Ulster; Irland
- Holleman Arnold F., Wiberg Egon, Wiberg Nils**, 2007: *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Auflage; de Gruyter; Berlin; Deutschland; ISBN 978-3-11-017770-1
- Huhn J., Wolf J.**, 1975: *Zweiphasenströmung*; VEB Fachbuchverlag; Leipzig; Deutschland
- Hulten Magnus**, 1999: *The compression/absorption heat pump - modelling and comparisons*, in *Department of Heat and Power*, Chalmers University of Technology; Göteborg; Schweden
- Hulten Magnus, Berntsson Thore**, 1999: *The compression/absorption cycle - influence of some major parameters on COP and a comparison with the compression cycle*, in *International Journal of Refrigeration*
- Hulten Magnus, Berntsson Thore**, 2002: *The compression/absorption heat pump cycle - conceptual design improvements and comparisons with the compression cycle*, in *International Journal of Refrigeration*
- Itard Laure C.M.**, 1998: *Wet compression-resorption heat pump cycles: Thermodynamic analysis and design*, in *Laboratory of Refrigerating Engineering and Indoor Climate Technolog*; Delft University of Technology; Niederlande
- KOBOLD Messring** [Online] – 27.8.2012 – *Viskositäten von Öl*; <http://www.koboldmessring.com/de/de/grundlagen/umrechnungen-tabellen-diagramme/viskosimetrie/viskositaeten-von-oel/index.html>
- Kramer A, Böhland H, Below H.** [Online] – 3.10.2012 – *Anorganische Thiocyanate*; <http://www.md-institute.com/cms/ressorts/hygiene-antiseptik/Anorganische-Thiocyanate.pdf>
- Kraume Matthias**, 2003: *Transportvorgänge in der Verfahrenstechnik: Grundlagen und apparative Umsetzungen*; Springer Verlag; Berlin; Deutschland; ISBN-10: 3540401059; ISBN-13: 978-3540401056
- Krug Norbert, Hainbach Christian**, 2010: *Pohlmann - Taschenbuch der Kältetechnik*, 20. Auflage; VDE Verlag; Berlin; Deutschland; ISBN 978-3-8007-3238-8
- Libotean Simona, Salavera Daniel, Valles Manel, Esteve Xavier, Coronas Alberto**, 2007: *Vapor-Liquid Equilibrium of Ammonia + Lithium Nitrate + Water and Ammonia + Lithium Nitrate Solutions from (293,15 to 353,15) K*; Universitat Rovira I Virgili, Tarragona, Spanien
- Linghui Zhu, Junjie Gu**, 2009: *Thermodynamic Analysis of a Novel Thermal Driven Refrigeration System*; Carleton University; Ottawa; Kanada
- Lockhart J., Martinelli R.**, 1968: *ASHRAE Handbook of Fundamentals*; New York, USA
- Lüdecke Dorothea, Lüdecke Christa**, 2000: *Thermodynamik: Physikalisch-chemische Grundlagen der thermischen Verfahrenstechnik*; Springer Verlag; Berlin; Deutschland; ISBN 3-540-66805-5

- Malewski** W.F., 1988: *Integrated Absorption and Compression Heat Pump Cycle using Mixed Working Fluid Ammonia and Water*, in *Proceedings of the Inst. of Refrigeration*; Dissertation; Berlin; Deutschland
- Maurus** Reinhold., 2003: *Bestimmung des Blasenverhaltens beim unterkühlten Strömungssieden mit der digitalen Bildfolgenanalyse*; Technische Universität München; Deutschland
- Merk** [Online] – 10.10.2012 – *Sicherheitsdatenblatt Lithiumnitrat*; <http://assets.chemportals.merck.de/documents/sds/emd/deu/de/1056/105653.pdf>
- Mobil** [Online] – 27.8.2012 - *Mobil Gargoyle Arctic SHC™ 200-Reihe*; http://www.mobil.com/Germany-German/Lubes/PDS/GLXXDEINDMOMobil_Gargoyle_Arctic_SHC_200.aspx
- Mock** Bill, **Evans** L.B., **Chen** Chau-Cyun, 1986: *Thermodynamic representation of phase equilibria of mixed-solvent electrolyte systems*; Cambridge; USA
- Mongey** B., **Hewitt** N.J., **McMullan** J.T., **Henderson** P.C., **Molyneaux** G., 2001: *Performance trends and heat transfer considerations in an ammonia-water resorption cycle*; University of Ulster; Irland
- Morawetz** Ernst, 1989: *Sorption-Compression Heat Pumps*, in *International Journal of Energy Research*, Vol 13, Issue 1
- Mucic** Vinko, **Scheuermann** Bernhard, **Winkens** Hans Peter, 1984: *2-Stoff-Kompressions-Wärmepumpe mit Lösungskreislauf. Versuchsanlage Mannheim-Waldhof*, BMFT Forschungsbericht BMFT-FB-T-84-197; Mannheim; Deutschland
- Mucic** Vinko, 1989: *Resorption Compression Heat Pump with Solution Circuit for Steam Generation Using Waste Heat of Industry as Heat Source*, in *Newsletter of the IEA Heat Pump Center*, Köln; Deutschland
- Nibergall** Wilhelm, 1954: *Rektifikation bei Ammoniak-Austreibern von Absorptionskälteanlagen*; Chemie-Ingenieur-Technik 26; Deutschland
- Nordtvedt** Stein Rune, 2005: *Experimental and theoretical study of a compression/absorption heat pump with ammonia/water as working fluid*; Norwegian University of Science and Technology; Trondheim; Norwegen
- Osenbrück** A., 1895: *Verfahren zur Kälteerzeugung bei Absorptionsmaschinen*; Kaiserliches Patentamt; Deutschland; Patentnr. DRP 84084
- Price** B.C., **Bell** K.J., 1974: *Design of binary vapor condensers using the Colburn-Drew equations*; AIChE Symp. Ser. 70
- Rane** M., **Radermacher** R., 1991: *Experimental investigation of two-stage vapour compression heat pump with solution circuit*, in *Department of Mechanical Engineering*; University of Maryland; College Park; USA

- Renon** Henri, **Prausitz** J.M., 1968: *Local Compositions in Thermodynamic Excess Function for Liquid Mixtures*; Paris; Frankreich
- Rooyen van** P. H., **Boeyens** Jan C. A., 1975: *Sodium Thiocyanate; Johannesburg; Südafrika*
- Sardesai** R. G., **Shock** R. A. W., **Butterworth** D., 1982: *Heat and mass transfer in multicomponent condensation and boiling*; Heat Transfer Engineering, Vol. 3, No. 304
- Schnitzer** H., 1985: *Wärmepumpen in Systemen der verfahrenstechnischen Industrie*; Technische Universität Graz; Habilitationsschrift; Österreich
- Scholl** S., **Goedecke** R, 2011: *Kühlungskristallisation von Kaliumsulfat aus einer wässrigen Lösung*; Universität Braunschweig; Deutschland
- Silver** L., 1947: *Gas cooling with aqueous condensation*; Trans. Inst. Chem. Eng
- Stokar** M., **Trepp** Ch., 1987: *Compression heat pump with solution circuit Part 1: design and experimental results*, in *International Journal of Refrigeration*; Zürich; Schweiz
- Táboas** Francisco., **Vallés** Manel, **Bourouis** Mahmoud, **Coronas** Alberto, 2011: *Assessment of boiling heat transfer and pressure drop correlations of ammonia/water mixture in a plate heat exchanger*; Universitat Rovira I Virgili, Tarragona, Spanien
- Torstensson** H., **Nowacki** J.E., 1990: *Sorptions/Kompressionwärmepump. Slutrapport*; Nyköping; Schweden
- Verein Deutscher Ingenieure**, 2006: *VDI-Wärmeatlas*; Springer Verlag; Berlin; Deutschland; ISBN-10: 3-540-25504-4; ISB-13: 978-3-540-2504-8
- Webb** D. [Online] – 5.9.2012 – *Thermopedia – Condensation of multicomponent vapours*; <http://www.thermopedia.com/content/651/>
- Zacarias** A., **Ventas** R., **Venegas** M., **Lecuona** A., 2010: *Boiling heat transfer and pressure drop of ammonia-lithium nitrate solution in a plate generator*; Universidad Carlos III de Madrid; Spanien
- Ziegler** Felix, 1998: *Kompressions-Absorptions-Wärmepumpen*, in *Forschungsberichte des Deutschen Kälte- und Klimatechnischen Vereins Nr. 34.*; Deuter Kälte- und Klimatechnischer Verein; München; Deutschland; ISBN 3-922-429-34-3
- Ziegler** Felix, 2002: *State of the art in sorption heat pumping and cooling technologies*, in *International Journal of Refrigeration*, Vol. 25, Issue 4; ISSN: 0140-7007

9 ANHANG

9.1 Mögliche Arbeitsstoffgemische

Die Tabelle 9-1 ist ein Auszug aus der Arbeit von Schnitzer (1985). Sie bietet einen Überblick von möglichen Stoffgemischen und wurde im Rahmen dieser Arbeit mit Empfehlungen von Cube et al. (1997) bzw. eigenen Vorschlägen erweitert.

9 Anhang

Tabelle 9-1: mögliche Arbeitsstoffgemische für Absorptionswärmepumpen

<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> Kältemittel Lösungsmittel </div>		Wasser	Ammoniak	Kohlendioxid	Methanol	Methylamin	Dimethylamin	Ethanol	Ethylamin	Aceton	n-Propanol	Diethylamin	Ethylpropionat	Chlordifluormethan	Methylenbromid	Trichlorethen	Acetaldehyd	Ethyljodid	Ethylendiamin	n-Butylamin	Methyl-n-butylrat	n-Methylmorpholin	n-Pentylamin	Triethylamin	
		R-718	R-717	R-744	R-630	R-631	R-631	R-631	R-631	R-631	R-631	R-631	R-631	R-22	R-1120	R-1120	R-1120	R-1120	R-1120	R-1120	R-1120	R-1120	R-1120	R-1120	
		H ₂ O	NH ₃	CO ₂	CH ₄ O	CH ₅ N	C ₂ H ₇ N	C ₂ H ₆ O	C ₂ H ₇ N	C ₃ H ₆ O	C ₃ H ₈ O	C ₃ H ₈ O	C ₄ H ₁₁ N	C ₃ H ₁₀ O ₂	CHF ₂ Cl	CH ₂ Br ₂	C ₂ HCl ₃	C ₂ H ₄ O	C ₂ H ₅ I	C ₂ H ₆ N ₂	C ₄ H ₁₁ N	C ₃ H ₁₀ O ₂	C ₃ H ₁₁ NO	C ₃ H ₁₃ N	C ₆ H ₁₅ N
Caesiumbromid	CsBr																								
Caesiumfluorid	CsF																								
Lithiumbromid	LiBr																								
Lithiumchlorid	LiCl																								
Lithiumjodid	LiI																								
Zinkbromid	ZnBr ₂																								
Zinkjodid	ZnI ₂																								
Wasser	H ₂ O																								
Kaliumbromid	KBr																								
Kaliumjodid	KI																								
Kaliumthiocyanat	KSCN																								
Kaliumnitrat	KNO ₃																								
Kaliumhydroxid	KOH																								
Lithiumthiocyanat	LiSCN																								
Natriumbromid	NaBr																								
Natriumjodid	NaI																								
Natriumnitrat	NaNO ₃																								
Natriumthiocyanat	NaSCN																								
Zinkchlorid	ZnCl ₂																								
Schwefelsäure	H ₂ SO ₄																								
Natriumhydroxid	NaOH																								
Lithiumacetat	C ₂ H ₃ LiO ₂																								
Harnstoff	CH ₄ N ₂ O																								
Ethylenglycol	C ₂ H ₆ O ₂																								
Aceton	C ₃ H ₆ O																								
Dimethylformamid	C ₃ H ₇ NO																								
Trimethylphosphat	(CH ₃ O) ₃ PO																								
Diethylenglykol	C ₄ H ₁₀ O ₃																								
Diethylentriamin	C ₄ H ₁₃ N ₃																								
Diethanolamin (DEA)	C ₄ H ₁₁ NO ₂																								
Diglykolamin (DGA)	C ₄ H ₁₁ NO ₂																								
Triethylenglycol	C ₆ H ₁₄ O ₄																								
Triethanolamin	C ₆ H ₁₅ NO ₃																								
Triethylphosphat	C ₆ H ₁₅ O ₄ P																								
Dipropylentriamin	C ₆ H ₁₇ N ₃																								
Tetraethylpentamin	C ₈ H ₂₃ N ₅																								
Phenol	C ₆ H ₆ O																								
1,4-Butandiol	C ₄ H ₁₀ O ₂																								
2,3-Butandiol	C ₄ H ₁₀ O ₂																								
Toluol-2,4-diamin	C ₇ H ₁₀ N ₂																								
Triethylenglycoldimethylether	C ₈ H ₁₈ O ₄																								
Tetraethylenglykol	C ₈ H ₁₈ O ₅																								
Diphenylamin	C ₁₂ H ₁₁ N																								
Dimethylacetamid	C ₄ H ₉ NO																								
Isobutylacetat	C ₆ H ₁₂ O ₂																								
Glyceroltriacetat	C ₉ H ₁₄ O ₆																								
Diethylphthalat	C ₂₆ H ₃₈ O ₄																								
Diethylsebacat	C ₂₆ H ₅₀ O ₄																								
Dicaprylphthalat	C ₂₄ H ₃₈ O ₄																								
Diethylentriamin	C ₄ H ₁₃ N ₃																								
Triethyltetramin	C ₆ H ₁₈ N ₄																								
Anisol	C ₇ H ₈ O																								
Dibromethylbenzol	C ₈ H ₈ Br ₂																								
Ethanol	C ₂ H ₆ O																								
Essigsäure	C ₂ H ₄ O ₂																								
Butylaminoethanol	C ₆ H ₁₅ NO																								
Dipentylamin	C ₁₀ H ₂₃ N																								
Heptan	C ₇ H ₁₆																								
n-Butyl-monoethanolamin	C ₆ H ₁₅ NO																								
Lithiumbromid/Zinkbromid	LiBr/ZnBr ₂																								
Lithiumbromid/Wasser	LiBr/H ₂ O																								
Lithiumnitrat	LiNO ₃																								
Ethylenglycol/Lithiumbromid	C ₂ H ₆ O ₂ /LiBr																								

Legende:

- vorgeschlagene Stoffgemische nach Schnitzer (1985)
- zusätzliche Vorschläge nach Cube et al. (1997)
- eigene Vorschläge

9.2 Stoffeigenschaften

Im folgenden Kapitel erfolgt eine detaillierte Beschreibung der Zustandsgleichungen zur Berechnung der physikalischen Größen der Stoffgemische. Die Gleichungen wurden derart formuliert, dass die Temperatur t in Grad Celsius und die Konzentration x als Massenanteil des Ammoniaks eingesetzt werden müssen. Die Zustände beziehen sich auf die gesättigte flüssige Lösung. Gleichungen, welche in der Arbeit für die Simulationsrechnung verwendet wurden, sind durch einen Vermerk erkenntlich gemacht worden.

9.2.1 $\text{NH}_3/\text{LiNO}_3$

a) Zustandsgleichungen nach Ferreira (1984)

Kristallisationsgrenze x_{KRIS} [-] (verwendet)

$$0 \leq x \leq 0,2911$$

$$x_{KRIS} = 0,3021 - 3,4 * 10^{-4} * t - 2,72 * 10^{-6} * t^2 \quad \text{Gl. 9-1}$$

$$0,2911 < x \leq 0,3$$

$$x_{KRIS} = x \quad \text{Gl. 9-2}$$

$$0,3 < x < 0,3076$$

$$x_{KRIS} = -6,08 * 10^{-4} * t + 0,3152 \quad \text{Gl. 9-3}$$

$$0,3076 < x \leq 0,3362$$

$$x_{KRIS} = 1,43 * 10^{-2} * t + 0,12885 \quad \text{Gl. 9-4}$$

$$0,3362 < x \leq 0,4304$$

$$x_{KRIS} = -5,402 * 10^{-3} * t + 0,41318 \quad \text{Gl. 9-5}$$

$$0,4304 < x \leq 0,5072$$

$$x_{KRIS} = 0,443413 + 6,9 * 10^{-3} * t + 8,54 * 10^{-4} * t^2 \quad \text{Gl. 9-6}$$

$$0,5072 < x \leq 0,6434$$

$$x_{KRIS} = 0,527643 - 3,126 * 10^{-3} * t - 1,9 * 10^{-5} * t^2 \quad \text{Gl. 9-7}$$

$$0,6434 < x \leq 0,6649$$

$$x_{KRIS} = -4,605 * 10^{-3} * t + 0,40761 \quad \text{Gl. 9-8}$$

$$0,6649 < x \leq 0,7826$$

$$x_{KRIS} = 3,09 * 10^{-5} * t^2 + 0,57452 \quad \text{Gl. 9-9}$$

$$0,7826 < x \leq 1$$

$$x_{KRIS} = 7,378 * 10^{-2} * t + 6,7214 \quad \text{Gl. 9-10}$$

Sättigungsdruck p_{sat} [kPa]

$$p_{sat} = EXP \left[(16,29 + 3,859 * (1 - x)^3) + \frac{-2802 - 4192 * (1 - x)^3}{t + 273,15} \right] \quad \text{Gl. 9-11}$$

Dichte ρ [kg/m³]

$$\rho = 2046,222 - 1409,653 * \sqrt{x} - 1,3463 * t - 0,0039 * t^2 \quad \text{Gl. 9-12}$$

dynamische Viskosität η [Pa*s]

$$\eta = 10^{-3} * [(-5,1835 * t + 992,337) * (1 - x)^{(0,08333*t+6,8333)} + e^{(-0,01147*t-1,744)}] \quad \text{Gl. 9-13}$$

thermische Leitfähigkeit λ [W/(m*K)] (verwendet)

$$\lambda = 2,093 + 0,47 * 10^{-8} * t + (-1,5478 - 0,7612 * 10^{-3} * t - 0,15353 * 10^{-4} * t^2) * x \quad \text{Gl. 9-14}$$

spezifische Wärmekapazität c_p [kJ/(kg*K)]

$$c_p = 1,15125 + 3,382678 * x + (0,2198 * 10^{-2} + 0,4793 * 10^{-2} * x) * t + 0,118 * 10^{-3} * x * t^2 \quad \text{Gl. 9-15}$$

Flüssigkeitsenthalpie h [kJ/kg]

$$x \leq 0,54$$

$$h = 1570 * (0,54 - x)^2 - 215 + \int_0^t c_p dt \rightarrow$$

$$h = 1570 * (0,54 - x)^2 - 215 + 1,15125 * t + 3,382678 * x * t + (0,2197 * 10^{-2} + 0,4793 * 10^{-2} * x) * t^2 / 2 + 0,118 * 10^{-3} * x * t^3 / 3 \quad \text{Gl. 9-16}$$

$$x > 0,54$$

$$h = 689 * (x - 0,54)^{1,5} - 215 + \int_0^t c_p dt \rightarrow$$

$$h = 689 * (x - 0,54)^{1,5} - 215 + 1,15125 * t + 3,382678 * x * t + (0,2197 * 10^{-2} + 0,4793 * 10^{-2} * x) * t^2 / 2 + 0,118 * 10^{-3} * x * t^3 / 3 \quad \text{Gl. 9-17}$$

b) Zustandsgleichungen nach Libotean et al. (2007)

Sättigungsdruck p_{sat} [kPa] (verwendet)

$$p_{sat} = EXP \left[4,99 + 88,5 * x - 198 * x^2 + 135 * x^3 + \frac{-1790 - 22300 * x + 61300 * x^2 - 45200 * x^3}{t + 273,15} \right] \quad \text{Gl. 9-18}$$

Dichte ρ [kg/m³] (verwendet)

$$\rho = [1,521 - 0,4528 * x + (-1,961 * 10^{-5} - 1,726 * 10^{-3} * x) * (t + 273,15)] * 10^3 \quad \text{Gl. 9-19}$$

dynamische Viskosität η [Pa*s] (verwendet)

$$\eta = 10^{-3} * EXP \left[\frac{10^3 * (1,918 + 10,094 * x - 18,394 * x^2)}{t + 273,15} - 1,205 - 35,627 * x + 51,529 * x^2 \right] \quad \text{Gl. 9-20}$$

spezifische Wärmekapazität c_p [kJ/(kg*K)] (verwendet)

$$c_p = 0,5593 + 3,241 * x + (2,078 * 10^{-3} + 1,847 * 10^{-3} * x) * (t + 273,15) \quad \text{Gl. 9-21}$$

Flüssigkeitshthalpie h [kJ/kg] (verwendet)

Es handelt sich dabei um eine Fortführung des Ansatzes von Ferreira (1984) mit dem von Libotean et al. (2007) berechneten c_p integriert wird.

$$x \leq 0,54$$

$$h = 1570 * (0,54 - x)^2 - 215 + \int_0^t c_p dt \rightarrow$$

$$h = 1570 * (0,54 - x)^2 - 215 + \int_0^t 0,5593 + 3,241 * x + (2,078 * 10^{-3} + 1,847 * 10^{-3} * x) * (t + 273,15) dt \rightarrow \quad \text{Gl. 9-22}$$

$$h = 1570 * (0,54 - x)^2 - 215 + (0,5593 + 3,241 * x) * t + (2,078 * 10^{-3} + 1,847 * 10^{-3} * x) * \left(\frac{t^2}{2} + 273,15 * t \right)$$

$$x > 0,54$$

$$h = 689 * (x - 0,54)^{1,5} - 215 + \int_0^t c_p dt \rightarrow$$

$$h = 689 * (x - 0,54)^{1,5} - 215 + \int_0^t 0,5593 + 3,241 * x + (2,078 * 10^{-3} + 1,847 * 10^{-3} * x) * (t + 273,15) dt \rightarrow \quad \text{Gl. 9-23}$$

$$h = 689 * (x - 0,54)^{1,5} - 215 + (0,5593 + 3,241 * x) * t + (2,078 * 10^{-3} + 1,847 * 10^{-3} * x) * \left(\frac{t^2}{2} + 273,15 * t \right)$$

9.2.2 NH₃/NaSCN**a) Zustandsgleichungen nach Ferreira (1984)****Kristallisationsgrenze x_{KRIS} [-] (verwendet)**

$$0 \leq x \leq 0,36$$

$$x_{KRIS} = 0,360207 - 1,2856 * 10^{-4} * t - 3,0158 * 10^{-6} * t^2 + 1,058 * 10^{-8} * t^3 - 3,9364 * 10^{-11} * t^2 \quad \text{Gl. 9-24}$$

$$0,36 < x \leq 0,43$$

$$x_{KRIS} = 0,4924 + 1,24 * 10^{-2} * t + 3 * 10^{-4} * t^2 \quad \text{Gl. 9-25}$$

$$0,43 < x \leq 0,565$$

$$x_{KRIS} = 0,386 - 9,4 * 10^{-3} * t - 10^{-4} * t^2 \quad \text{Gl. 9-26}$$

$$0,565 < x \leq 0,735$$

$$x_{KRIS} = 0,2198 - 6,444 * 10^{-3} * t \quad \text{Gl. 9-27}$$

$$0,735 < x \leq 1$$

$$x_{KRIS} = 7,2395 + 8,0303 * 10^{-2} * t \quad \text{Gl. 9-28}$$

Sättigungsdruck p_{sat} [kPa]

$$p_{sat} = EXP \left[15,7266 - 0,298628 * x + \frac{-2548,65 - 2621,92 * (1 - x)^3}{t + 273,15} \right] \quad \text{Gl. 9-29}$$

Dichte ρ [kg/m³]

$$\rho = 1707,519 - 2400,4348 * x + 2256,5083 * x^2 - 930,0637 * x^3 + (-3,6341 * x + 5,4552 * x^2 - 3,1674 * x^3) * t + (0,0051 * x - 0,0036 * x^2 - 0,0054 * x^3) * t^2 \quad \text{Gl. 9-30}$$

dynamische Viskosität η [Pa*s]

$$\eta = 10^{-3} * [0,1 + (29,695 - 0,5289 * t) * (1 - x)^{(3,9493 - 0,0128)} + 0,219 * 10^{-10} * (120 - t)^{4,636}] \quad \text{Gl. 9-31}$$

thermische Leitfähigkeit λ [W/(m*K)] (verwendet)

$$\lambda = (7,655 - 0,0105 * t) * (1 - x)^{(3,05 - 0,0075 * t)} + 0,693 * 10^{-7} * (t - 50)^3 + 0,547 \quad \text{Gl. 9-32}$$

spezifische Wärmekapazität c_p [kJ/(kg*K)]

$$c_p = 2,4081 - 2,2814 * x + 7,9291 * x^2 - 3,5137 * x^3 + (0,0251 * x - 0,08 * x^2 + 0,0612 * x^3) * t + (-10^{-4} * x + 3 * 10^{-4} * x^2 - 10^{-4} * x^3) * t^2 \quad \text{Gl. 9-33}$$

Flüssigkeitsenthalpie h [kJ/kg]

$$h = (6464 - 80450,38 * x + 23972,57 * x^2) * \frac{1 - x}{81,08} + \int_0^t c_p dt \rightarrow$$

$$h = (6464 - 80450,38 * x + 23972,57 * x^2) * \frac{1 - x}{81,08} + (2,4081 - 2,2814 * x + 7,9291 * x^2 - 3,5137 * x^3) * t + (0,0251 * x - 0,08 * x^2 + 0,0612 * x^3) * \frac{t^2}{2} + (-10^{-4} * x + 3 * 10^{-4} * x^2 - 10^{-4} * x^3) * \frac{t^3}{3} \quad \text{Gl. 9-34}$$

b) Zustandsgleichungen nach Chaudhari et al. (2011)**Sättigungsdruck p_{sat} [kPa] (verwendet)**

$$p_{sat} = EXP \left[83,5752 - 0,0387 * (1 - x) + 6,2386 * (1 - x)^2 - 5,464 * (1 - x)^3 + \frac{-4669,7 + 364,64 * (1 - x) - 1285,1 * (1 - x)^2 - 1316,4 * (1 - x)^3}{t + 273,15} + (-11,607 - 0,2795 * (1 - x)) * \ln(t + 273,15) + 0,017194 * (t + 273,15) \right] \quad \text{Gl. 9-35}$$

Dichte ρ [kg/m³] (verwendet)

$$\rho = \frac{60,25725 + 363,8 * (1 - x) + 969,2 * (1 - x)^2}{[0,25443 + 0,8204 * (1 - x) + 0,0299 * (1 - x)^2] \left[1 + \left(1 - \frac{t + 273,15}{405,4} \right)^{0,2888} \right]} \quad \text{Gl. 9-36}$$

dynamische Viskosität η [Pa*s] (verwendet)

$$\eta = 10^{-3} * EXP \left[0,16476 - 160,4 * (1 - x) - 125 * (1 - x)^2 + 114,4 * (1 - x)^3 + \frac{598,3 + 8365 * (1 - x) + 3824 * (1 - x)^2 + 1800 * (1 - x)^3}{t + 273,15} + (-0,7341 + 23,73 * (1 - x) + 20,64 * (1 - x)^2 - 21,43 * (1 - x)^3) * \ln(t + 273,15) - (t + 273,15)^{10} * 3,7 * 10^{-27} \right] \quad \text{Gl. 9-37}$$

spezifische Wärmekapazität c_p [kJ/(kg*K)] (verwendet)

$$c_p = 63,576 - 107,3 * (1 - x) + 91,19 * (1 - x)^2 + [-0,91257 + 0,7104 * (1 - x) - 0,6662 * (1 - x)^2] * (t + 273,15) + [5,22672 * 10^{-3} - 1,214 * 10^{-3} * (1 - x) + 1,172 * 10^{-3} * (1 - x)^2] * (t + 273,15)^2 - 1,32196 * 10^{-5} * (t + 273,15)^3 + 1,25285 * 10^{-8} * (t + 273,15)^4 \quad \text{Gl. 9-38}$$

Flüssigkeitsenthalpie h [kJ/kg]

Es handelt sich dabei um eine Fortführung des Ansatzes von Ferreira (1984) wobei mit den von Chaudhari et al. (2011) berechneten c_p integriert wird.

$$h = (6464 - 80450,38 * x + 23972,57 * x^2) * \frac{1-x}{81,08} + \int_0^t c_p dt \rightarrow$$

$$h = (6464 - 80450,38 * x + 23972,57 * x^2) * \frac{1-x}{81,08} + \int_0^t 63,576 - 107,3 * (1-x) + 91,19 * (1-x)^2 + [-0,91257 + 0,7104 * (1-x) - 0,6662 * (1-x)^2] * (t + 273,15) + [5,22672 * 10^{-3} - 1,214 * 10^{-3} * (1-x) + 1,172 * 10^{-3} * (1-x)^2] * (t + 273,15)^2 - 1,32196 * 10^{-5} * (t + 273,15)^3 + 1,25285 * 10^{-8} * (t + 273,15)^4 dt \rightarrow$$

$$h = 6464 - 80450,38 * x + 23972,57 * x^2 * \frac{1-x}{81,08} + [63,576 - 107,3 * (1-x) + 91,19 * \text{Gl. 9-39}$$

$$(1-x)^2] * t + [-0,91257 + 0,7104 * (1-x) - 0,6662 * (1-x)^2] * \left(\frac{t^2}{2} + 273,15 * t\right) + [5,22672 * 10^{-3} - 1,214 * 10^{-3} * (1-x) + 1,172 * 10^{-3} * (1-x)^2] * \left(\frac{t^3}{3} + 273,15 * t^2 + 273,15^2 * t\right) - 1,32196 * 10^{-5} * \left(\frac{t^4}{4} + 273,15 * t^3 + \frac{3}{2} * 273,15^2 * t^2 + 273,15^3 * t\right) + 1,25285 * 10^{-8} * \left(\frac{t^5}{5} + 273,15 * t^4 + 2 * 273,15^2 * t^3 + 2 * 273,15^3 * t^2 + 273,15^4 * t\right)$$

c) Zustandsgleichung nach Linghui und Junjie (2009)

Flüssigkeitsenthalpie h [kJ/kg] (verwendet)

$$h = 79,72 - 1072 * x + 1287,9 * x^2 - 295,67 * x^3 + (2,4081 - 2,2814 * x + 7,9291 * x^2 - 3,5137 * x^3) * t + 10^{-2} * (1,255 * x - 4 * x^2 + 3,06 * x^3) * t^2 + 10^{-5} * (-3,33 * x + 10 * x^2 - 3,33 * x^3) * t^3 \text{ Gl. 9-40}$$