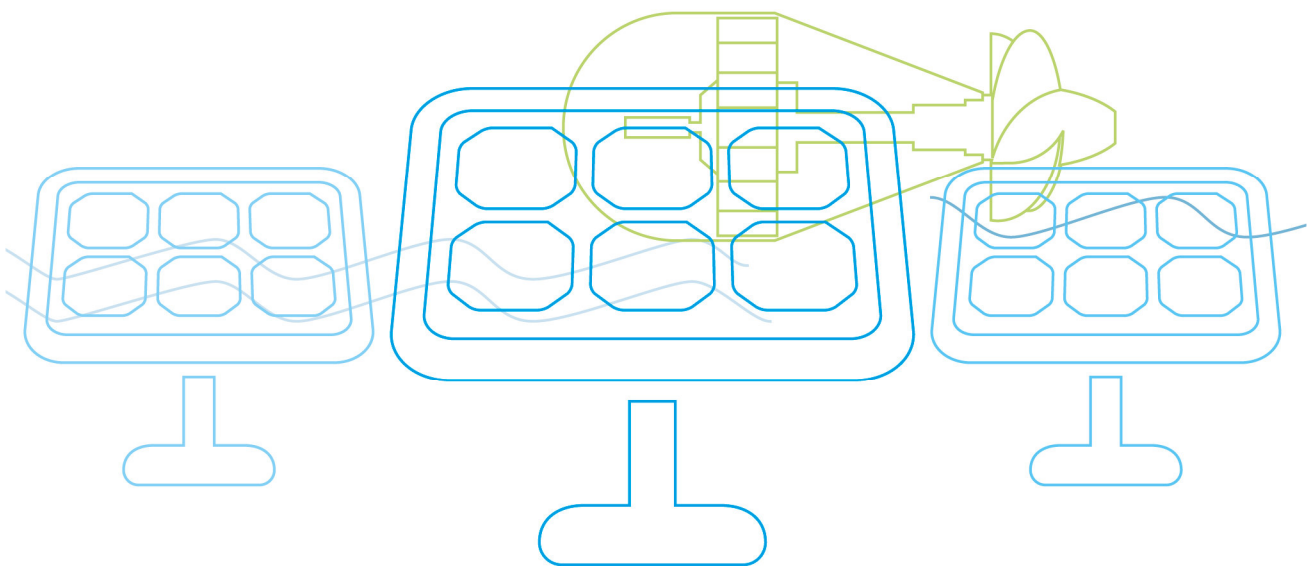




InnoGen

Innovative Generatorkonzepte für
hocheffiziente direkt befeuerte Ammoniak/
Wasser-Absorptionswärmepumpen



VORWORT

Die Publikationsreihe **BLUE GLOBE REPORT** macht die Kompetenz und Vielfalt, mit der die österreichische Industrie und Forschung für die Lösung der zentralen Zukunftsaufgaben arbeiten, sichtbar. Strategie des Klima- und Energiefonds ist, mit langfristig ausgerichteten Förderprogrammen gezielt Impulse zu setzen. Impulse, die heimischen Unternehmen und Institutionen im internationalen Wettbewerb eine ausgezeichnete Ausgangsposition verschaffen.

Jährlich stehen dem Klima- und Energiefonds bis zu 150 Mio. Euro für die Förderung von nachhaltigen Energie- und Verkehrsprojekten im Sinne des Klimaschutzes zur Verfügung. Mit diesem Geld unterstützt der Klima- und Energiefonds Ideen, Konzepte und Projekte in den Bereichen Forschung, Mobilität und Marktdurchdringung.

Mit dem **BLUE GLOBE REPORT** informiert der Klima- und Energiefonds über Projektergebnisse und unterstützt so die Anwendungen von Innovation in der Praxis. Neben technologischen Innovationen im Energie- und Verkehrsbereich werden gesellschaftliche Fragestellung und wissenschaftliche Grundlagen für politische Planungsprozesse präsentiert. Der **BLUE GLOBE REPORT** wird der interessierten Öffentlichkeit über die Homepage www.klimafonds.gv.at zugänglich gemacht und lädt zur kritischen Diskussion ein.

Der vorliegende Bericht dokumentiert die Ergebnisse eines Projekts aus dem Forschungs- und Technologieprogramm „Neue Energien 2020“. Mit diesem Programm verfolgt der Klima- und Energiefonds das Ziel, durch Innovationen und technischen Fortschritt den Übergang zu einem nachhaltigen Energiesystem voranzutreiben.

Wer die nachhaltige Zukunft mitgestalten will, ist bei uns richtig: Der Klima- und Energiefonds fördert innovative Lösungen für die Zukunft!

A handwritten signature in black ink, reading 'Theresia Vogel'.

Theresia Vogel
Geschäftsführerin, Klima- und Energiefonds

A handwritten signature in black ink, reading 'Ingmar Höbarth'.

Ingmar Höbarth
Geschäftsführer, Klima- und Energiefonds

1. Einleitung

Aufgabenstellung

In Österreich werden etwa 60 % der Einfamilienhäuser mit fossilen Brennstoffen (Heizöl, Flüssig- oder Erdgas) unter Nutzung einer Zentralheizung beheizt. Etwa 50 % aller Ölkessel und 17 % der Gaskessel sind dabei älter als 15 Jahre und damit nicht mehr auf dem Stand der Technik. Dazu kommt, dass viele dieser Anlagen überdimensioniert sind, was zur Zeit der Installation weitgehend üblich war. Laut dem VÖK (Vereinigung Österreichischer Kessellieferanten) hat dies zur Folge, dass Österreichs Haushalte aufgrund der veralteten Technik rund 690 Millionen Euro pro Jahr zuviel an Heizkosten zahlen (VÖK 2008). In CO₂-Emissionen ausgedrückt bedeutet dies eine unnötige Emission von 1,7 Millionen Tonnen pro Jahr. Das Einsparungspotential an Treibhausgas (THG) Emissionen durch Einsatz modernster Technologien ist demnach enorm. Auch im Hinblick auf die Reduktion der Abhängigkeit Österreichs von importiertem Erdgas ist der Einsatz solcher Technologien wichtig.

Eine solche hocheffiziente Technologie ist die direkt befeuerte Absorptionswärmepumpe. Die Technologie ist in der Lage neben der im Brennstoff gespeicherten Energie auch Umgebungswärme (d.h. erneuerbare Energie zum Beispiel in Form von Erdwärme) für Heizzwecke zu nutzen. Auf diese Art ist es möglich Effizienzen zu erzielen, die jene der aus heutiger Sicht modernsten Technologie, der Brennwerttechnik, um 50 – 100 % übersteigen können. Besonders interessant ist die Absorptionswärmepumpe für den Bereich der Gebäudesanierung. Dort werden aufgrund der bereits vorhandenen Energieversorgungsinfrastruktur die installierten Energieformen in einem Großteil der Fälle beibehalten, womit eine Substitutionstechnologie für die bis heute vielfach eingesetzte Kesseltechnologie benötigt wird. Oft ist es im Sanierungsbereich aufgrund baulicher Gegebenheiten auch notwendig auf Heizungssysteme mit hohen Vorlauftemperaturen zurückzugreifen, was den potentiellen Einsatz von Niedertemperaturheizsystemen ausschließt. Auch hier bieten direkt befeuerte Absorptionswärmepumpen entscheidende Vorteile, da hohe Vorlauftemperaturen erreicht werden.

Eine Schlüsselkomponente für die Entwicklung hocheffizienter direkt befeuerte Ammoniak/Wasser-Absorptionswärmepumpen ist der Generator. Ein in der Literatur erwähntes Problem in diesem Zusammenhang ist die Dissoziation (d.h. Zersetzung) von Ammoniak bei hohen Temperaturen, was die erzielbare Effizienz dieser Systeme signifikant beeinträchtigt. Um das volle Potential und damit den Durchbruch der Technologie am Markt zu erhöhen, müssen daher neue Generatorkonzepte durch Einsatz neuester wissenschaftlicher Methoden und Erkenntnisse entwickelt werden. In diesem Forschungsprojekt wird die Temperaturverteilung in einem direkt befeuerten Generator mittels numerischer Strömungssimulation (CFD) in Kombination mit experimentellen Analysen charakterisiert. Des Weiteren wird der Dissoziationsprozess von Ammoniak bei erhöhten Temperaturen untersucht. Durch diese Forschung werden wichtige theoretische Grundlagen für die Entwicklung leistungsfähiger und hoch effizienter Generatorkonzepte für Ammoniak/Wasser-Absorptionswärmepumpen erarbeitet.

Schwerpunkte des Projektes

Zielsetzung in diesem Projekt war die Entwicklung und Evaluierung eines innovativen Generatordesigns einer direkt befeuerten Absorptionswärmepumpe unter Durchführung folgender Forschungsarbeiten:

- Untersuchungen der Korrosionseigenschaften unterschiedlicher Materialien und der Dissoziation von NH_3 bei Temperaturen bis 200 °C
- Charakterisierung eines existierenden Generatorkonzeptes in Bezug auf dessen lösungsseitigen Temperaturverteilung
- Design eines innovativen neuen Generatorkonzeptes und dessen experimentelle Charakterisierung
- Test der beiden Generatortypen in einer Absorptionswärmepumpe

Einordnung in das Programm

Das Projekt hat folgende Themenpunkte der 2. Ausschreibung des Programmes Neue Energien 2020 adressiert:

Themenpunkt: 3.4.6 Wärmepumpen/Kälteanlagen

Thema: Forschung und Entwicklung auf dem Gebiet hocheffizienter Generatoren für direkt befeuerte Ammoniak/Wasser-Absorptionswärmepumpen

Dabei wurden folgende Programmziele adressiert:

1. Energiestrategische Ziele
2. Systembezogene Ziele
3. Technologiestrategische Ziele

Ad 1

- Sicherstellung der Kriterien der Nachhaltigkeit: ökonomisch, ökologisch und sozial dauerhaft

Die Relevanz der Absorptionswärmepumpe in Hinsicht ökonomischer und ökologischer Nachhaltigkeit wird evident, wenn man bedenkt, dass einstufige Absorptionswärmepumpen einen um 50 - 60 % höheren Wirkungsgrad erzielen als die derzeit eingesetzten Öl- oder Gasbrennwertkessel der neuesten Generation, die etwa 100 % erreichen. Diese Wirkungsgraderhöhung rührt daher, dass zusätzlich zur Brennstoffenergie ein erneuerbarer Energieanteil aus der Umgebung (z.B. Erdwärme oder Luft) genutzt wird.

- Erhöhung der Ressourcen- und Energieeffizienz

Durch den Einsatz von Absorptionswärmepumpen zur Heizung von Wohngebäuden sind beträchtliche Einsparungen an fossilen Energieträger zu erzielen. Die Effizienz bezogen auf den Gasverbrauch

steigt von ca. 85% bei veralteten Gaskesseln auf 150 – 170% (200%) an. Verwendet man diese Technologie als moderner Ersatz für Öl- oder Gasbrennwertkessel, dann wird neben der Effizienzsteigerung des Gesamtsystems ein Teil der Energie aus Umgebungswärme substituiert. Dieser erneuerbare Energieanteil weist zusätzlich keine Transport- bzw. Beförderungsverluste auf.

- Reduktion der Importabhängigkeit bei Energieträgern

Die Belastung durch fossile Energieträger wird mit Absorptionswärmepumpen im Vergleich zu Öl- und Gaskesseln um etwa 30 bis 50% reduziert. Dies sollte sich positiv auf die Senkung der Abhängigkeit des österreichischen Energiesystems von den Importen fossiler Energieträger auswirken. Durch den niedrigeren Verbrauch an Öl- oder Gasmengen kommt es weiters zu einer Reduktion der Transport- bzw. Beförderungskosten, was die positive Auswirkung auf die Energieeffizienz des gesamten Wirtschaftssystems multipliziert.

- Aufbau und Sicherung langfristig klimaschützender Raum- und Wirtschaftsstrukturen

Absorptionstechnologie ist sowohl im Bereich Heizung, als auch in den innovativen Bereichen solare Kühlung oder Fernkälte eine zukunftsorientierte, primärenergieschonende Technologie.

Ad 2

- Reduktion des Verbrauchs fossiler und nuklearer Energieträger

Durch Verwendung der Umgebungswärme wird der Verbrauch fossiler Brennstoffe deutlich reduziert. Würden alle Gas- und Ölkessel in Einfamilienhäusern, die älter als 15 Jahre sind, gegen moderne Absorptionswärmepumpen getauscht werden, ergibt sich ein Reduktionspotential von 1,7 - 2,2 Millionen Tonnen CO₂ pro Jahr.

- Erschließung von Ressourcen erneuerbarer Energieträger

Wie bereits erwähnt, setzt sich die von der Absorptionswärmepumpe abgegebene Wärme zu einem großen Teil aus erneuerbarer Umgebungswärme zusammen (je nach Betriebsbedingungen und COP des Systems). Die Umgebungswärme kann entweder aus der Umgebungsluft oder aus dem Erdreich entnommen werden, in seltenen Fällen wird Grundwasser verwendet.

- Verbesserung der Umwandlungseffizienz

Bei einem Ersatz alter Öl- oder Gaskessel durch eine Absorptionswärmepumpe sind Erhöhungen des „Wirkungsgrades“ (Leistungszahl) auf 150 - 170 % zu erwarten.

- Multiplizierbarkeit, Hebelwirkung und Signalwirkung

Die Einführung eines konkurrenzfähigen Produktes, d.h. einer kostengünstigen Absorptionswärmepumpe mit akzeptablen Amortisationszeiten, würde ein starkes Signal an die gesamte Kesselbranche aussenden, bei klaren Vorteilen sowohl für den/die NutzerIn, als auch für das gesamte Wirtschaftssystem. Innovative Betriebe aus der Branche werden versuchen dem Beispiel zu folgen und den Technologiesprung mit zu vollziehen.

Ad 3

- Unterstützung von Innovationssprüngen

Mit diesem Projekt wird ein Innovationssprung in der direkt befeuerten Absorptionstechnik beabsichtigt. Im Anschluss an das Projekt werden eine Prototypentwicklung und ein nachfolgender Markteintritt angestrebt.

- Erhöhung des inländischen Wertschöpfungsanteils im Energiesystem

Ein Großteil der europäischen Kesselhersteller kommt, teilweise historisch bedingt, aus dem EU-Ausland. Schafft die österreichische Industrie den Technologiesprung vor dem Wettbewerb, so führt dies sowohl zu einer Erhöhung der inländischen Wertschöpfung als auch zum Aufbau einer Technologieführerschaft in diesem Technologiesegment.

- Forcierung von Kooperationen und Partnerschaften zwischen Wissenschaft und Wirtschaft

Die im Projekt von den Forschungseinrichtungen entwickelten und eingesetzten Methoden eröffnen dem Firmenpartner neue Möglichkeiten zur Produktentwicklung, die sonst durch eingeschränkte Ressourcen nicht möglich wären. Nach Abschluss dieses Projekts könnte die Kooperation durch ein Nachfolgeprojekt zur Entwicklung eines Prototyps weiter ausgebaut werden.

- Stärkung der Technologiekompetenz österreichischer Unternehmungen

Im Rahmen des Projektes findet ein aktiver Transfer dieses Wissens von den Forschungspartnern zu einem innovativen Kleinunternehmen statt, das auf dem besten Weg ist, sich in diesem neuen und interessanten Marktsegment nachhaltig zu positionieren. Dieser Wissenstransfer führt zu einer Stärkung der Technologiekompetenz der Unternehmung, was essentielle Wettbewerbsvorteile im Zuge der weiteren Entwicklung der Unternehmung bringt.

- Verstärkung internationaler Kooperationen und Ausbau der internationalen Führungs-rolle

Alle drei beteiligten Organisationen sind in internationale Aktivitäten (z.B. IEA) eingebunden. Die Entwicklungen dieses Projekts werden international vorgestellt und stärken die Kompetenz Österreichs im Wärmepumpensektor.

- Förderungen von Qualifikationen im Energie- und Klimaschutzbereich und Ausbau des Forschungsstandortes

Durch den innovativen Charakter des Projektes und die fortschrittlichen Methoden, die zur Erreichung der Projektziele verwendet werden, profitieren alle Beteiligten und damit auch Steiermark, Wien und Tirol als Forschungsstandorte im Bereich der Absorptionswärmepumpen.

Verwendete Methoden

Um die ambitionierten Ziele im Projekt zu erreichen, wurden verschiedene Methoden herangezogen. Ein wesentlicher Schwerpunkt lag dabei auf experimentellen Arbeiten, die an mehreren Versuchsanlagen bei den Projektpartnern (AIT, TU Graz und Heliotherm) durchgeführt wurden. Die Anlagen wurden von den Projektpartnern geplant und in deren hauseigenen Labors aufgebaut, wo die Durchführung der Experimente und deren Auswertung erfolgten. Unterstützend dazu wurden gängige Simulations- (CFD) und Ingenieurtools (CAE) verwendet.

Aufbau der Arbeit

Im Projekt waren folgende Arbeitspakete vorgesehen:

AP1 Projektmanagement und Dissemination

AP2 Literatur- und Marktrecherche

In diesem Arbeitspaket erfolgten Rechercharbeiten zu den Schwerpunkten Generatorkonzepte, CFD-Modellierung, Dissoziation und Korrosion und zu GAX-Konzepten bzw. Komponenten.

AP3 Untersuchung von Ammoniak/Wasserlösungen bei hohen Temperaturen

Ziel dieses Arbeitspaketes war die experimentelle Bestimmung der Einsatzgrenzen von $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ Gemischen hinsichtlich der Zersetzung bei hohen Temperaturen bzw. der qualitative und quantitative Vergleich unterschiedlicher Inhibitoren

AP4 Modellierung und Simulation

In diesem Arbeitspaket wurden eine CFD-Modellentwicklung und Referenzberechnungen für einen Ausgangsgenerator durchgeführt. Des Weiteren wurde die Erarbeitung des innovativen Generatorkonzeptes für AP6 unterstützt.

AP5 Versuchsaufbau Generator/Generatoreinheit

Im Rahmen dieses Arbeitspaketes erfolgte der Aufbau eines Versuchsstandes zur experimentellen Untersuchung der Generatorkonzepte

AP6 Innovative Generatorkonzepte

In diesem Arbeitspaket wurde das neue Generatorkonzept gebaut, experimentell validiert und anschließend in einer realen Maschine getestet.

2. Inhaltliche Darstellung

Untersuchung von Ammoniak/Wasserlösungen bei hohen Temperaturen

Aufbauend auf den Ergebnissen einer Literaturrecherche wurde am Institut für Wärmetechnik der TU Graz (IWT) ein Teststand geplant und aufgebaut (Moser et al., 2011), der es erlaubt $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ -Gemische bis zu einer Temperatur von 300°C und einem Druck von 120 bar zu beanspruchen (vgl. Abbildung 1). Dafür wurden ausschließlich marktübliche Edelstähle (1.4301, 1.4404 und 1.4571) verwendet.

Der Austreiber stellt gleichzeitig eine Blasenpumpe dar, mithilfe derer die Lösung so im Kreis gefördert wird, dass der Austreibungsprozess und die Absorption unter ähnlichen Bedingungen erfolgen, wie in einer Absorptionswärmepumpe. Der Austreiber wird dabei durch einen elektrisch beheizten Sekundärkreis mit Wasser als Wärmeträger beheizt. Dadurch ist das Temperaturniveau im Austreiber leicht messbar und lokale Übertemperaturen, wie sie in elektrisch beheizten oder direkt befeuerten Austreibern auftreten können, sind ausgeschlossen. Das im Austreiber teilweise verdampfte $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ -Gemisch steigt schwerkraftgetrieben auf und strömt in den luftgekühlten Kondensator/Absorber. Die vom Austreiber kommende Gasphase wird wieder in der Flüssigphase aufgenommen und strömt nach unten zurück zum Austreiber, wodurch sich der Kreislauf schließt. Oben am Kopf des Kondensators ist ein Entnahmestutzen angebracht, durch den das zu analysierende Gas entnommen werden kann.

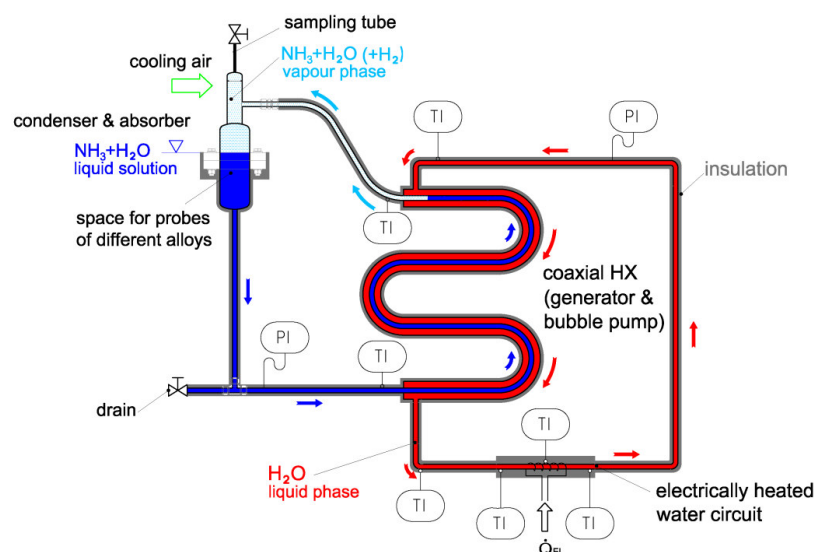


Abbildung 1: Schematische Darstellung des Thermosiphon-Zersetzungsteststandes am IWT (Moser et al., 2011)

Da die hohen gemessenen Korrosionsraten bei Edelstahl nicht erklärbar waren (siehe Kapitel 3), wurde entschieden, zusätzlich zum Zersetzungsteststand Untersuchungen zur Korrosion von Edelstählen in $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ -Gemischen durchzuführen. Dazu wurden insgesamt 16 Behälter (Autoklaven) aus verschiedenen Materialien gebaut, je 4 Stk. aus ST37, 1.4307, 1.4404 und 1.4571. Alle Behälter wurden auf einer Seite mit einem Kugelhahn ausgestattet und die Behälter aus Edelstahl wurden beim Schweißen unterschiedlich behandelt. Je ein Behälter wurde: nicht gebeizt

und nicht formiert, nur formiert mit N_2 , nur gebeizt mit Antox 71 E Plus der Fa. Chemetal, gebeizt und formiert.

Die Behälter aus Kohlenstoffstahl (ST37) sollten als Referenz dienen und wurden weder gebeizt noch formiert. Die 16 Behälter wurden dann vakuumiert, mit NH_3/H_2O -Lösung gefüllt und in einem Ofen auf die gewünschte Temperatur gebracht und so mehrere Tage belassen. Abbildung 2 zeigt den Ofen mit den 16 Proben.

Um sicherzustellen, dass der entstehende Wasserstoff nicht durch, nicht ganz auszuschließende kleinste Undichtheiten bei den Ventilen entweicht, wurden die Proben im Ofen auf den Kopf gestellt. Dadurch bildet sich für die Gasphase zum Ventil eine flüssige Sperrschicht durch die Lösung. Zur Probennahme aus der Gasphase werden die Proben dann umgedreht. Durch exaktes Wägen vor und nach dem Versuch konnten größere Undichtheiten erkannt bzw. ausgeschlossen werden. Um den Versuchsaufbau zu überprüfen, wurde beim Befüllen in zwei Behälter eine definierte Menge H_2 eingebracht. Nach einer Woche unter Versuchsbedingungen bei ca. $200^\circ C$ und 25 bar konnte die zuvor eingebrachte Menge gut nachgewiesen werden.



Abbildung 2: Foto der Autoklaven im Ofen am IWT

Um die Probennahme zu erleichtern wurde ein Verfahren entwickelt mit dem ein Großteil des in der Gasphase befindlichen NH_3 vor der Messung im Gaschromatograph (GC) ausgewaschen wird (vgl. Abbildung 3). Dieses Verfahren wurde im Weiteren auch für die Probenanalyse beim Zersetzungsteststand verwendet. Dabei wird die Temperatur im Ofen bzw. des Teststandes so gewählt, dass der Dampfdruck in den Proben etwas über dem Atmosphärendruck liegt. Es werden zwei Spritzen verwendet, wobei eine zu Beginn der Probennahme leer und die andere mit 20 ml Wasser gefüllt ist. Vor der Probennahme werden die Verbindungsschläuche und Ventile mit NH_3 gespült um möglichst wenig Luft im System zu haben. Es werden die Ventile so geöffnet, dass das Gas aus dem Probenbehälter in die leere Spritze strömt und dort den Kolben hebt. Diese Spritze wird zur Messung des entnommenen Gasvolumens verwendet und wenn diese voll ist, wird das Gas in die zweite mit 20 ml Wasser gefüllte Spritze gedrückt. Durch das Wasser wird der Großteil des gasförmigen Ammoniaks absorbiert und der Kolben der zweiten Spritze hebt sich um das Volumen

des nicht absorbierten Gasanteils. Dieser Schritt wird so oft wiederholt, bis sich der Kolben in der zweiten Spritze nicht mehr hebt, also das gesamte Gas aus der ersten Spritze absorbiert wird. Die in der Spritze mit Wasser enthaltene Gasphase wird dann im GC analysiert und die Gesamtmenge an H_2 , N_2 , O_2 und NH_3 bestimmt.

Anmerkung: Die zu Beginn im 20 ml Wasserbad möglicherweise gelösten Mengen an N_2 und O_2 betragen bei 25°C ca. 0,3 ml N_2 und 0,1 ml O_2 . Die maximal lösbare Menge an H_2 in 20 ml Wasser beträgt ca. 0,36 ml. Dieser Einfluss ist bezogen auf die entnommene Gasmenge (zur Analyse sind mindestens 10 ml notwendig) klein und wurde deshalb vernachlässigt. Um die Ergebnisse der unterschiedlichen Versuche vergleichbar zu machen, wurde die Wasserstoffproduktion auf die vom Medium berührte Oberfläche bezogen.

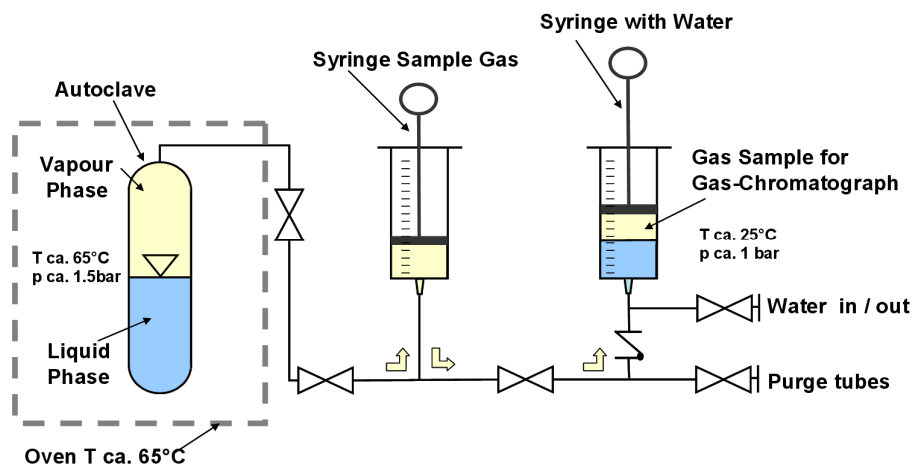


Abbildung 3: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaues zur Entnahme der Gasphase aus den Korrosionsbehältern (Moser et al., 2011)

Modellierung und Simulation

Zweck der CFD-Modellierungen war die Entwicklung einer Methode, mit der eine Beurteilung eines neuen innovativen Generatorkonzeptes im Vergleich zu einem bestehenden Generator ermöglicht wird. Prinzipiell hat für die simulatorische Abbildung eine entsprechende Auswahl an Modellen sowohl für die Verbrennungsseite als auch für die Zweiphasenströmung an der Lösungsseite des Generators zu erfolgen, da die beiden Strömungen sich gegenseitig beeinflussen und gleichzeitig vorliegen. Aufgrund der Komplexität der Modellierung der Lösungsseite wurde im Projekt (laut Antrag) nur die Rauchgasseite modelliert und die Lösungsseite als adiabate Randbedingung abgebildet.

Für die Modellierung wurde der kommerzielle Softwarecode Fluent® verwendet. Als Solver wurde dabei ein „pressure based steady state solver“ eingesetzt. Für die Turbulenzmodellierung wurde dabei das k- ω SST Zweigleichungsturbulenzmodell, für die Verbrennungsmodellierung das „partially premixed model“ und für die Strahlungsmodellierung das P-1 Modell herangezogen.

Versuchsaufbau Generator/Generatoreinheit

Für die Charakterisierung von Generatoreinheiten wurde am AIT ein eigener Versuchstand entwickelt und aufgebaut (Benovsky 2011). Ziel war die Untersuchung der Temperaturverteilung im Generator bei unterschiedlichen Lastbedingungen. Der Versuchsaufbau wurde für Untersuchungen an zwei

Generatorkonzepten (bestehendes Design und innovatives Design) verwendet. In beiden Fällen wurde eine Vielzahl an Widerstandsthermometern an verschiedenen Positionen in die Generatoren eingebaut, um Temperaturprofile bei unterschiedlichen Betriebsweisen aufzunehmen. Für eine visuelle Kontrolle des Füllstandes wurden die beiden Generatoren mit Sichtgläsern ausgestattet. Die Generatoren wurden in einen Kreislauf mit einem Absorber eingebaut, mit dessen Hilfe das ausgetriebene Kältemittel wieder in der Lösung absorbiert werden konnte, um so die Anlage in einem Kreisprozess betreiben zu können. Zur Kühlung des Absorbers diente das hausinterne Kaltwassersystem. Die Massenströme und Konzentrationen der reichen und der armen Lösung wurden jeweils mit Coriolismessgebern bestimmt. Die Einstellung verschiedener Massenströme erfolgte mit einer drehzahlgeregelten Umwälzpumpe. Die schematische Darstellung bzw. Fotografien des Versuchsaufbaus sind in Abbildung 4 und Abbildung 5 zu sehen.

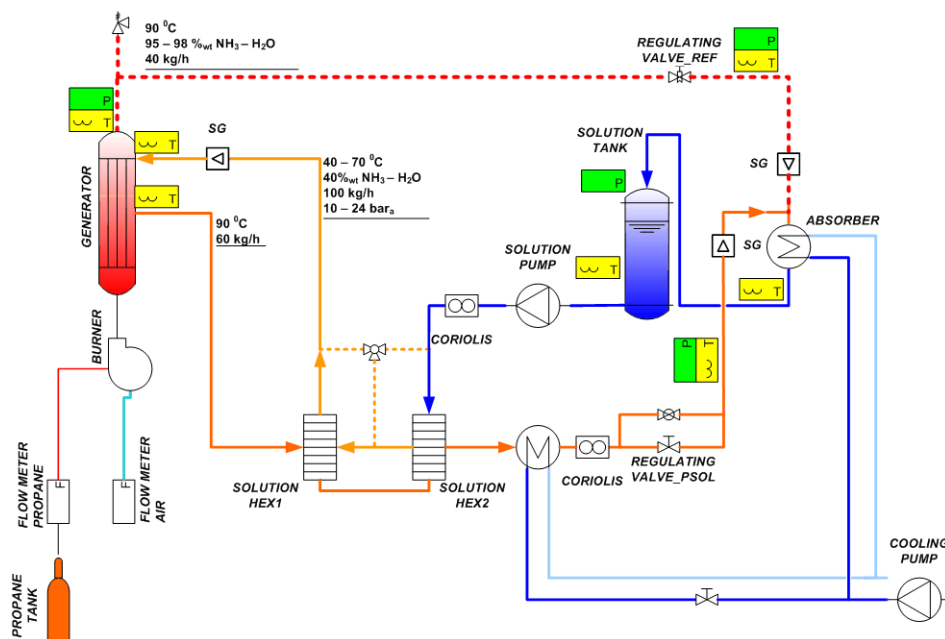


Abbildung 4: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus zur Charakterisierung von Generatoreinheiten am AIT



Abbildung 5: Fotografien des Versuchsaufbaus

3. Ergebnisse und Schlussfolgerungen

Untersuchung von Ammoniak/Wasserlösungen bei hohen Temperaturen

Sowohl die Messungen mit den Korrosionsbehältern als auch mit dem Zersetzungsteststand am IWT zeigen sehr große Wasserstoffproduktionsraten von über 100 ml/(m² Tag) und eine starke Abnahme dieser mit zunehmender Versuchsdauer. Die Analyse des entnommenen Gases hat bei den Versuchen, die bis zu einer Temperatur von 220°C (und tlw. bis 300°C) durchgeführt wurden, keine relevanten Stickstoffmengen gezeigt, sodass davon ausgegangen wird, dass die gesamte Wasserstoffproduktion auf Korrosion – und nicht wie anfänglich vermutet auf Dissoziation – zurückzuführen ist.

In Abbildung 6 ist der Mittelwert der Wasserstoffproduktion von je drei unterschiedlichen Edelstahlproben (1.4307, 1.4404 und 1.4571) mit unterschiedlicher Schweiß-Behandlung (formiert und gebeizt; nicht formiert und nicht gebeizt; nur formiert, nur gebeizt) dargestellt. Die unterschiedlichen Temperaturen und NH₃-Konzentrationen der Proben (x in kg_{NH3}/kg_{Lösung}) während der Versuchsdauer sind im oberen Teil der Abbildung 6 angeführt. Man erkennt, dass die Probenbehälter, die nach dem Schweißen gebeizt wurden zu Beginn wesentlich mehr Wasserstoff produzieren als die nicht gebeizten Proben und, dass die Wasserstoffproduktion mit zunehmender Versuchsdauer stark abnimmt. Ab einer Versuchsdauer von ca. 40 Tagen lässt sich kein Unterschied zw. den gebeizten und nicht gebeizten Proben beobachten. Der erwartete Temperatureinfluss auf die Korrosionsrate lässt sich aus den durchgeführten Versuchen mit den Korrosionsproben nicht erkennen.

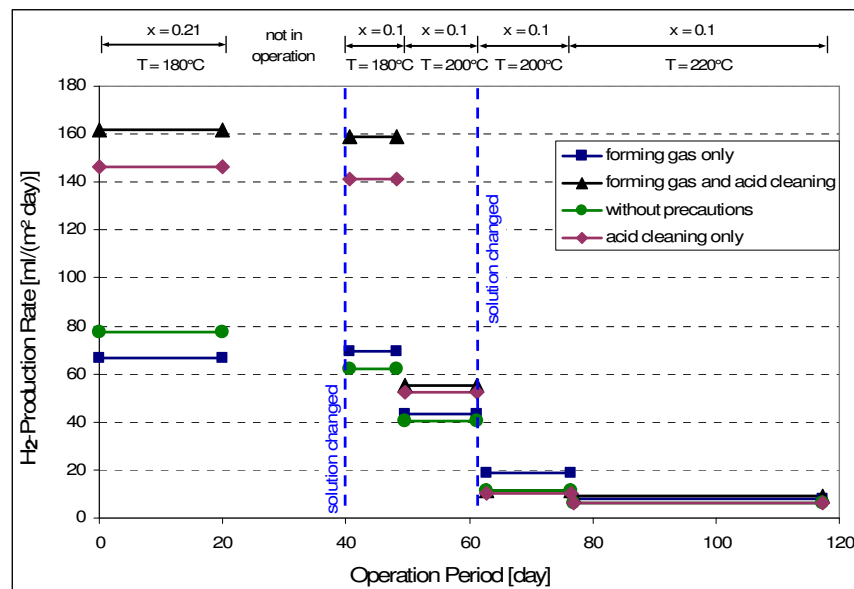


Abbildung 6: Durchschnittliche Wasserstoffproduktion der Korrosionsproben über der Versuchszeit für je drei unterschiedliche Edelstahlproben (1.4307, 1.4404 und 1.4571) mit unterschiedlicher Schweiß-Behandlung; formiert und gebeizt; nicht formiert und nicht gebeizt; nur formiert, nur gebeizt (Moser et al., 2011)

In Abbildung 7 ist der Mittelwert der Wasserstoffproduktion der Korrosionsproben für die unterschiedlichen verwendeten Materialien ST37, 1.4307, 1.4404 und 1.4571 über der Versuchszeit dargestellt. Man erkennt, dass die Edelstahlproben sehr ähnliche Wasserstoffproduktion während der Versuchsdauer zeigen und, dass die Proben aus Kohlenstoffstahl (ST37) nur sehr geringe Wasserstoffmengen produziert haben. Es wird angenommen, dass sich in den Proben im Laufe der Versuche eine Passivschicht ausbildet, die die weitere Korrosionsrate reduziert. Diese Passivschicht könnte auch erklären, warum der Kohlenstoffstahl die geringste Korrosionsrate zeigt, wenn sich dort die Passivschicht schneller und dichter ausbildet.

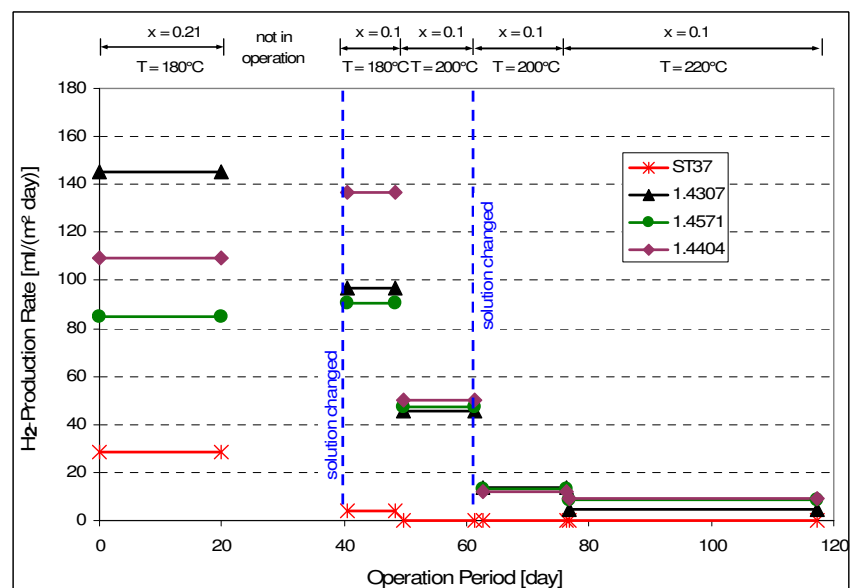


Abbildung 7: Durchschnittliche Wasserstoffproduktion der Korrosionsproben aus unterschiedlichem Material (ST37, 1.4307, 1.4404 und 1.4571) (Moser et al., 2011)

In Abbildung 8 sind die Ergebnisse mit dem Zersetzungsteststand dargestellt. Die Ergebnisse stimmen relativ gut mit den Ergebnissen der Korrosionstests (Abbildung 6 und Abbildung 7) überein. Der erste Versuch mit dem Zersetzungsteststand bei dem der Versuchsstand ca. 4 Wochen mit 180°C betrieben wurde, konnte aufgrund von Problemen bei der Probennahme nicht exakt ausgewertet werden, weshalb hier ein Messpunkt fehlt. Danach wurden vier Versuche mit 120, 180, 150 und 180°C durchgeführt. Die Versuche mit niedriger Temperatur zeigen mit 11 und 36 ml/(m² Tag) eine deutlich geringere Wasserstoffproduktion als die ersten Versuche mit 180°C, was darauf schließen lässt, dass die Temperatur zu Beginn des Korrosionsangriffes die Korrosion beeinflusst. Danach wurden zwei weitere Tests mit 180°C und einer mit 200°C durchgeführt. Die Resultate zeigen eine ähnlich hohe Wasserstoffproduktion wie die Korrosionsproben. Zum Schluss wurde die Temperatur noch weiter erhöht (auf 250, 270 und 290°C). Bei diesen Temperaturen wurde wieder ein Anstieg der Wasserstoffproduktion beobachtet.

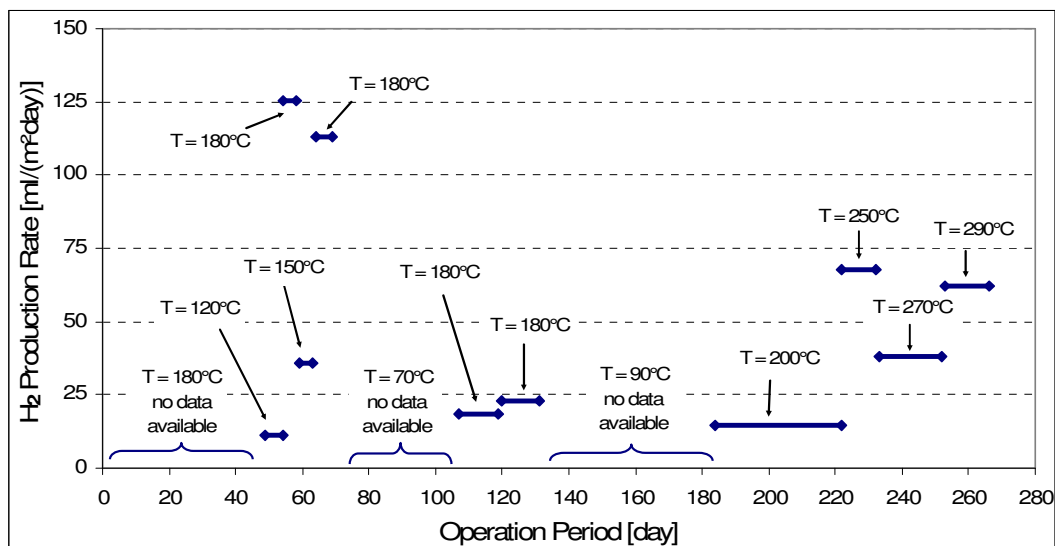


Abbildung 8 Wasserstoffproduktion bei den Versuchen mit dem Zersetzungsteststand (Moser et al., 2011)

Insgesamt kann aus den oben beschriebenen Versuchen geschlossen werden, dass bei Temperaturen bis 290°C keine Zersetzung von NH₃ beobachtet werden konnte,

- für Kohlenstoffstahl deutlich geringere Fremdgasproduktionsraten gemessen wurden als für Edelstahl,
- und zu Beginn der Versuche eine sehr hohe Fremdgasproduktionsrate, welche mit zunehmender Versuchszeit stark abnimmt, gemessen wurde.

Die Untersuchung von Korrosionserscheinungen gestaltete sich generell schwieriger als die ursprünglich geplanten Untersuchungen der thermischen Zersetzung, da

- die Korrosion mit zunehmender Versuchszeit (vermutlich durch Passivierung) stark abnimmt,
- unterschiedliche Legierungsbestandteile der Stähle ev. die Korrosion beeinflussen,
- und geringe Verunreinigungen oder die Änderung der Lösungskonzentration eine beträchtliche Auswirkung auf die Korrosion haben können.

Aufbauend auf den oben dargestellten Ergebnissen wurde weiterführende Versuche mit den Autoklaven gemacht, um

- die mögliche thermische Zersetzung von NH_3 in den Autoklaven bei 300°C ,
- mögliche Einflüsse der Wasserqualität auf die Korrosion und
- die Wirkung von Inhibitoren auf die Fremdgasbildung

zu überprüfen. In Tabelle 1 sind die unterschiedlichen Autoklaven, die Vorbehandlung und die Füllung bei den abschließenden Versuchen dargestellt.

Tabelle 1: Übersicht der abschließenden Versuche mit den Autoklaven (Moser et al., 2011)

Autoklav	Material	Formiergas	Beizen	Versuchsdurchführung / Inhibitor	Bemerkung
A	ST 37			Zersetzungstest mit gasf. NH_3 @ 300°C	
B	ST 37			Ohne Inhibitor mit hochreinem Wasser	
C	ST 37			1% KOH, 1% KNO_3 , 0,9% $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$	
D	ST 37			0,42% LiOH, 0,64% Borax	
E	1,4307			Zersetzungstest mit gasf. NH_3 @ 300°C	
F	1,4307	JA		Ohne Inhibitor mit hochreinem Wasser	
G	1,4307	JA	JA	1% KOH, 1% KNO_3 , 0,9% $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$	
H	1,4307		JA	0,42% LiOH, 0,64% Borax	Leckage während Test 1
I	1,4404			Zersetzungstest mit gasf. NH_3 @ 300°C	
J	1,4404	JA		Ohne Inhibitor, Wasser aus Entsalzungsanlage	
K	1,4404	JA	JA	1% KOH, 1% KNO_3 , 0,9% $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$	
L	1,4404		JA	0,42% LiOH, 0,64% Borax	Leckage während Test 2
M	1,4571			Ohne Inhibitor, Wasser aus Entsalzungsanlage	
N	1,4571	JA		Ohne Inhibitor mit hochreinem Wasser	
O	1,4571	JA	JA	1% KOH, 1% KNO_3 , 0,9% $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$	
P	1,4571		JA	0,42% LiOH, 0,64% Borax	
Anmerkung: Prozentangaben der Inhibitoren sind Gewichts-% und beziehen sich auf die Wassermasse					

Drei Autoklaven (A, E und I) wurden im Ofen bei 300°C (ca. 10 bar) getestet. Um den Druck im zulässigen Bereich zu halten, wurden die Versuche mit gasförmigem Ammoniak durchgeführt. Bei der Auswertung dieser Versuche konnte kein Überschuss an Stickstoff festgestellt werden, was wieder darauf schließen lässt, dass es zu keinen Zersetzungserscheinungen gekommen ist.

Mit den verbleibenden 13 Autoklaven wurden zwei Versuche mit einer $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ Lösung von ca. $10\%_{\text{NH}_3}$ bei 220°C und unterschiedlicher Wasserqualität bzw. mit Zusatz von Inhibitoren gemacht (vgl. Tabelle 1). Einerseits wurde Wasser von der institutseigenen Wasserentsalzungsanlage und andererseits „Ultra Reines Wasser“ (Markenname: Rotisolv® HPLC Gradient Grade) verwendet. Als Inhibitoren wurde ein Vorschlag von Guerra (2002), die Verwendung von 1% KOH, 1% KNO_3 & 0,9% $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$, sowie ein Vorschlag von Phillips und Whithlow (1998), 0,42% LiOH & 0,64% Borax, untersucht.

Die Ergebnisse zeigen eine vergleichsweise sehr geringe Fremdgasproduktion mit großen Abweichungen zwischen den beiden Versuchen (vgl. Abbildung 9)

Tendenziell können folgende Schlüsse aus den Ergebnissen gezogen werden:

- Es konnte keine relevante Veränderung hinsichtlich des verwendeten Wassers festgestellt werden
- Beide Inhibitoren scheinen einen leicht positiven Effekt auf die Vermeidung von Fremdgasen zu haben

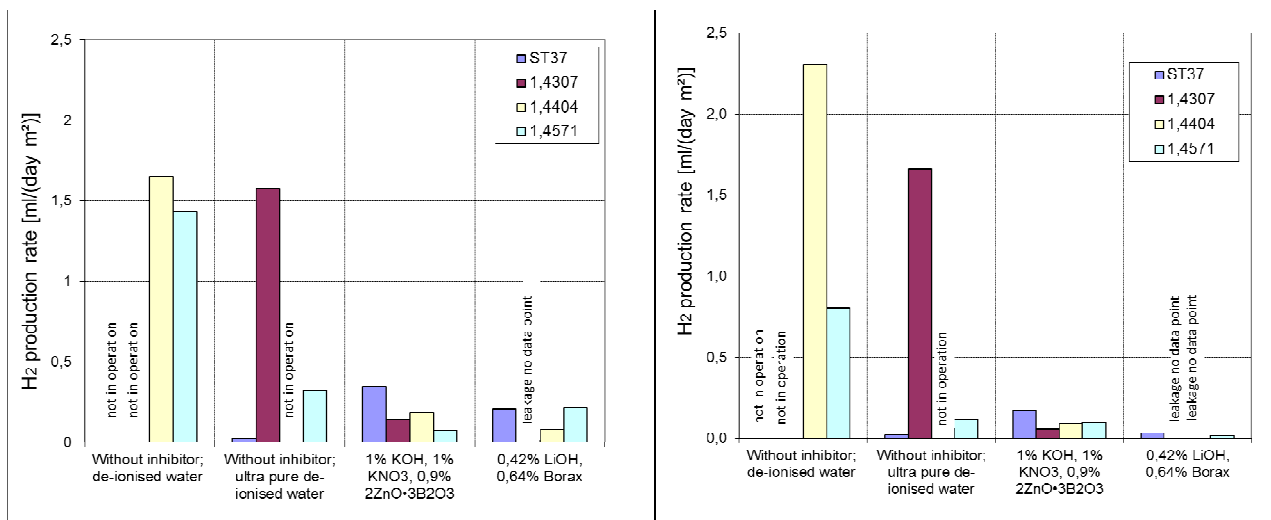


Abbildung 9: Wasserstoffproduktion der Autoklaven bei den abschließenden Tests mit Inhibitoren und unterschiedlicher Wasserqualität vom 22.12.2010 bis 27.01.2011 (links) und vom 10.02.2011 bis 12.04.2011 (rechts)

Nach den oben beschriebenen abschließenden Tests wurden die Autoklaven aufgeschnitten und visuell untersucht. Ein Foto von acht aufgeschnittenen Autoklaven ist in Abbildung 10 dargestellt. Die innere Oberfläche zeigt eine relative gleichmäßige sehr dünne Korrosionsschicht. Optisch sind keine signifikanten Unterschiede zw. den Autoklaven erkennbar. Mittels der bei allen Versuchen gemessenen Wasserstoffproduktion kann eine sehr geringe Korrosionsschicht von ca. 0,001 mm berechnet werden.

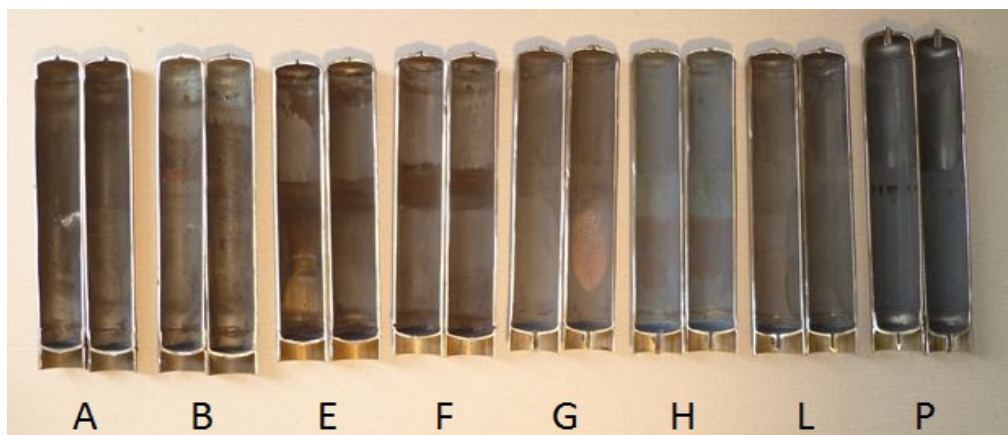


Abbildung 10: Foto einiger aufgeschnittener Autoklaven nach den Tests

Modellierung und Simulation

Für beide Generatortypen wurde ein geometrisches Modell erstellt. Das „Mesh“ des ursprünglichen Generators ist in Abbildung 11 dargestellt. Unter Verwendung der in Kapitel 2 ausgewählten Modelle wurden Simulationen unter adiabatischen Bedingungen durchgeführt. In beiden Fällen wurde vollständiger Ausbrand erreicht. Dabei konnte gezeigt werden, dass die Rauchgasaustrittstemperaturen im ursprünglichen Generatorkonzept geringfügig niedriger liegen als

im innovativen Konzept, d.h. dass beim ursprünglichen Konzept geringfügig höhere Effizienzen des Generators zu erwarten sind. Die unterschiedlichen Temperaturverteilungen sind in Abbildung 12 dargestellt.

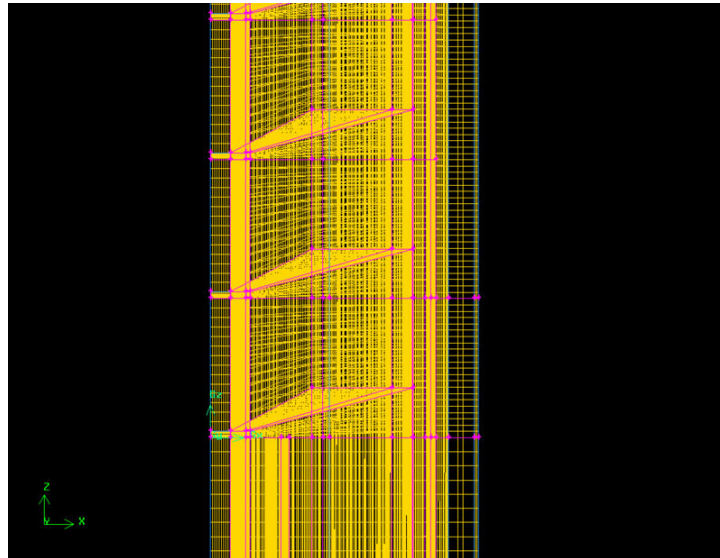


Abbildung 11: Detailansicht des „Mesh“ der Rauchgasseite des ursprünglichen Generators

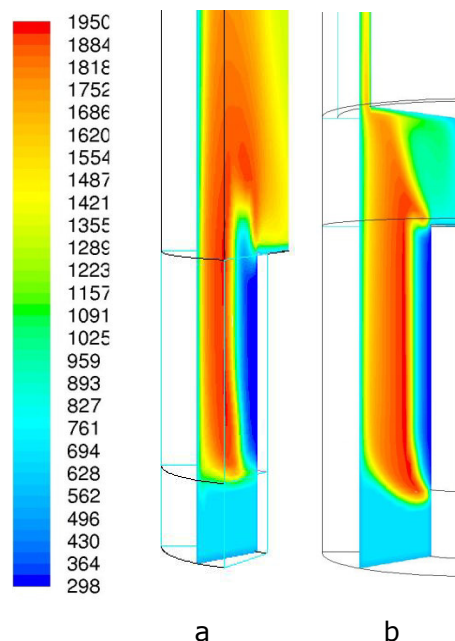


Abbildung 12: Rauchgasseitige Temperaturverteilung des ursprünglichen (links) und innovativen (rechts) Generatordesigns.

Versuchsaufbau Generator/Generatoreinheit

Als erstes wurden Versuche am ursprünglichen Generator durchgeführt. Diese Versuche dienten dazu, ein tieferes Verständnis der Einflussgrößen auf die Performance des Generators zu bekommen. In Abbildung 13 sind die Temperaturverläufe der Lösung im Generator (T1 bis T 14) bei verschiedenen Betriebsweisen dargestellt. Dabei ist ersichtlich, dass der Generator prinzipiell in

einem weiten Leistungsbereich (3-13 kW) betrieben werden kann. Im Fall a wurde dabei eine größere Temperaturvarianz (mit einer Spitze bei ca. 6 kW) als im Fall b zugelassen, bei dem versucht wurde, den Generator unabhängig von der Leistung nahezu auf konstanter Temperatur zu betreiben. Fall c wurde unter gleichen Bedingungen wie Fall b betrieben, nur mit dem Unterschied, dass der interne Wärmetauscher zur Wärmerückgewinnung im Generator umgangen wurde. Daher liegen die Temperaturen in diesem Fall auch leicht über denen des Falles b.

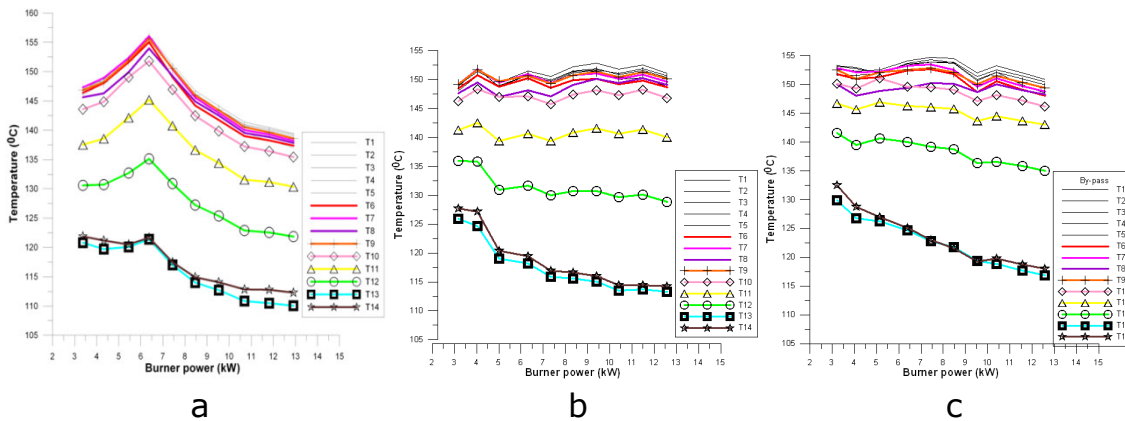


Abbildung 13: Temperatur als Funktion der Brennerleistung bei unterschiedlichen Betriebsweisen des ursprünglichen Generators

In Abbildung 14 sind die Konzentrationen der armen und der reichen Lösung bzw. deren Differenz (Bezeichnung Delta x NH_3), die sogenannte Entgasungsbreite (Herold et al, 1996), für die drei Versuchsläufe als Funktion der Brennerleistung dargestellt. Für eine effektive Betriebsweise sollte dieser Wert möglichst groß sein, da damit die Umwälzmenge reduziert und in weiterer Folge elektrische Energie für die Umwälzpumpe eingespart werden kann. Im Fall a ist ersichtlich, dass die optimale Betriebsweise mit dem Betriebspunkt mit den höchsten Temperaturen (bei ca. 6 kW), übereinstimmt. Im Gegensatz dazu sind die erzielbaren Entgasungsbreiten bei möglichst konstanten Temperaturen auch nahezu gleichbleibend. Der Einfluss des internen Wärmeübertragers (Fall c) auf die Entgasungsbreite hingegen ist gering.

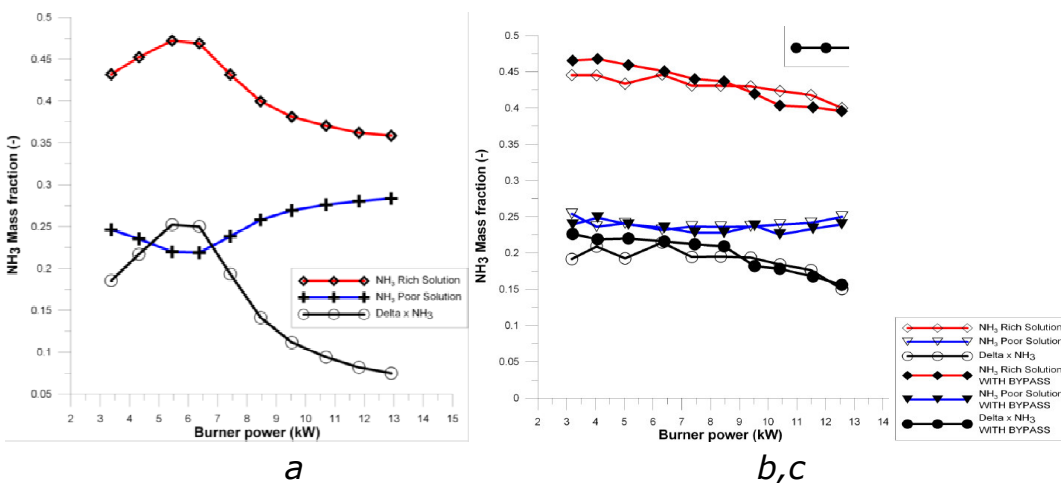


Abbildung 14: Konzentration (Massenanteil) als Funktion der Brennerleistung bei unterschiedlichen Betriebsweisen des ursprünglichen Generators

Die Unterschiede der beiden Betriebsweisen sind in Tabelle 2 bei maximaler Brennerleistung dargestellt. Es ist ersichtlich, dass im Fall b die Temperatur (T1) um ca. 12 °C höher liegt, als im Fall a. Diese Temperaturerhöhung bewirkt eine Erhöhung der Kältemittelproduktion um ca. 20%, d.h. bereits relativ geringe Temperaturänderungen haben einen signifikanten Einfluss auf die Performance des Generators.

Tabelle 2: Darstellung der wesentlichen Betriebsparameter zweier ausgewählter Betriebspunkte bei gleicher Brennerleistung

	Fall a	Fall b
Brennerleistung (kW)	13	13
Massenstrom reiche Lösung (kg/h)	115	75
Temperatur T1 (°C)	138	150
Massenstrom Kältemittel(kg/h)	13,5	17

Die Ergebnisse dieser Versuche, als auch die der Simulationsarbeiten bzw. der Dissoziations- und Korrosionsversuche, wurden für das innovative Generatorkonzept als Designgrundlage herangezogen. Folgende Erkenntnisse wurden daher umgesetzt:

- Materialauswahl: Kohlenstoffstahl (St 37) anstelle von Edelstahl
- Vereinfachung der Geometrie auf Basis der CFD-Simulationen ohne dabei die Performance des Generators stark zu beeinträchtigen
- Effiziente Betriebsweise des Generators bei möglichst hohen Temperaturen und damit bei hohen Entgasungsbreiten

Der innovative Generator wurde unter gleichen Randbedingungen wie der ursprüngliche Generator am Versuchsstand vermessen. Die lösungsseitigen Temperaturverteilungen für beide Generatoren sind in Abbildung 15 dargestellt. Daraus ist ersichtlich, dass der innovative Generator mit höheren Temperaturen betrieben werden kann. Die produzierte Kältemittelmenge ist beim innovativen Generator in einem Leistungsbereich bis ca. 8 kW höher als beim ursprünglichen Generator. Bei höheren Leistungen liegt diese allerdings unter den Werten des ursprünglichen Generators, d.h. der innovative Generator liegt in diesem Bereich mit den Effizienzen niedriger (Abbildung 16).

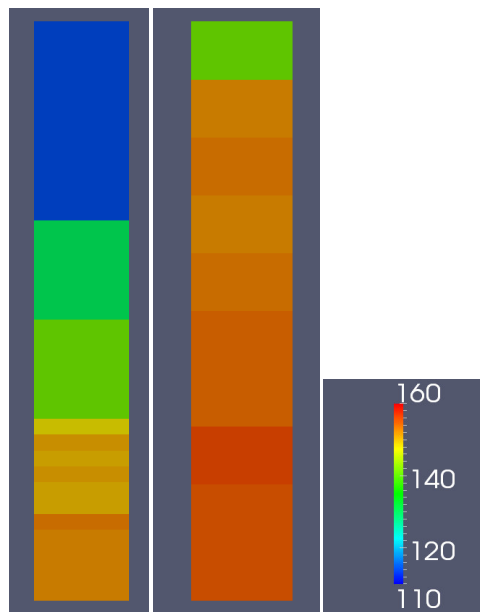


Abbildung 15: Temperaturverteilung (°C) bei 11.5 kW Brennerleistung des ursprünglichen Generators (links) und des innovativen Generators (rechts)

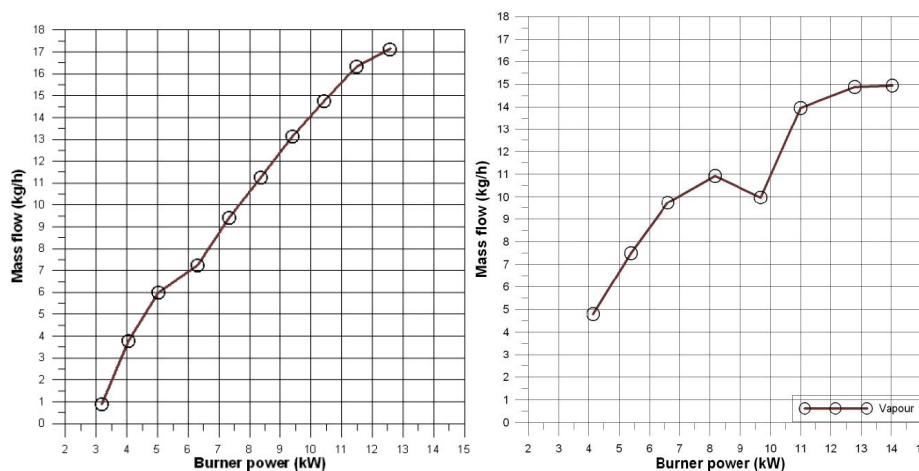


Abbildung 16: Massenstrom der freigesetzten Kältemittelmenge als Funktion der Generatorleistung des ursprünglichen Generators (links) und des innovativen Generators (rechts)

Zusammenfassend können zu dem im Projekt entwickelten, innovativen Generatorkonzept folgende Aussagen getätigt werden:

- Das Design des innovativen Generators ermöglicht eine einfachere, leichtere und damit billigere Herstellung.
- Die Temperaturverteilung im Generator ist stärker gleichmäßiger als im ursprünglichen Konzept.
- Die Performance bis ca. 8 kW Brennerleistung ist im Vergleich zum ursprünglichen Generator besser, bei höheren Leistungen ist diese schlechter.
- Es können höhere Entgasungsbreiten erreicht werden und damit der Energieverbrauch der Umwälzpumpe reduziert werden.
- Die Betriebszustände sind weniger stabil.

Beide Generatorkonzepte wurden bei der Firma Heliotherm in einer einstufigen Absorptionswärmepumpe eingebaut und erfolgreich getestet (Abbildung 17).



Abbildung 17: Absorptionswärmepumpenteststand

4. Ausblick und Empfehlungen

Basierend auf den Projektergebnissen sollten weitere zukünftige Forschungsarbeiten zum Thema Korrosion und Korrosionsvermeidung (z.B. durch Verwendung von Inhibitoren) in direkt befeuerten Absorptionswärmepumpen unter Verwendung des Arbeitsstoffpaares Ammoniak/Wasser durchgeführt werden, da die Korrosion und nicht die Dissoziation die Hauptursache der Fremdgasbildung in den Anlagen ist und die Resultate teilweise auch im Widerspruch zu Literaturquellen stehen. Diese Thematik spielt auch eine wesentliche Rolle im Generatordesign, da dieser, wie im Projekt gezeigt wurde, bei möglichst hohen Temperaturen betrieben werden sollte, aber andererseits die Korrosionseffekte und die damit verbundene Fremdgasbildung bei höheren Temperaturen begünstigt werden. Aus diesem Grund ist auch eine Verbesserung der verfügbaren CFD-Modelle notwendig, um bei zukünftigen Entwicklungsarbeiten präzisere Aussagen über die lösungsseitigen Temperaturverteilungen im Generator treffen zu können. Diese Entwicklungen müßten vor allem die Modellierung der Lösungsseite aber auch die komplexe Koppelung zur Rauchgasseite beinhalten. Als Folge dieser Entwicklungs- und Forschungsarbeiten könnten auch zwei- oder mehrstufige Absorptionswärmepumpen in Zukunft ein Thema werden, mit denen höhere Leistungszahlen erreichbar wären und auf Grund deren höheren Betriebstemperaturen ein tieferes Verständnis für die Korrosionsmechanismen und für das Design der Komponenten notwendig sein wird.

5. Literaturverzeichnis

Benovsky P., Fleckl T., Monsberger M., Bangheri A. (2011): Experimentelle Untersuchungen an einem hocheffizienten Generator einer direkt befeuerten Absorptionswärmepumpe, DKV Tagung 2011, Aachen, Deutschland

Guerra M., (2002): "Corrosion inhibitor for ammonia/water absorption systems" European Patent No.: 1,304,398 A2, Assignee: Robur S.p.A

Herold K. E., Radermacher R., Klein S. A., (1996): Absorption Chillers and Heat Pump; ISBN-10: 0-8493-9427-9

Moser H., Zotter G., Kotenko O., Rieberer R. (2011): "The Formation of Non-Condensable Gases in Ammonia/Water Absorption Heat Pumps Made of Stainless Steel – Literature Review and Experimental Investigation", Int. Conf. of Ammonia Refrigeration Technology, April 14-16, 2011, Ohrid, Rep. of Macedonia.

Moser H., Zotter G., Kotenko O., Rieberer R. (2011): "Results @ IWT – TU Graz: NH₃/H₂O Decomposition & Corrosion and Demo-Project", IEA Expert Meeting of the IEA HPP Annex 34 "Thermally Driven Heat Pumps for Heating and Cooling" Padova, Italy, 04.04.2011

Phillips B. A., Whithlow E. P., (1998): "Corrosion inhibitor for aqueous ammonia absorption system" United States Patent US 5,811,026, Sep. 22, 1998.

VÖK (Vereinigung Österreichischer Kessellieferanten) (2008), Studie

IMPRESSUM

Verfasser

Austrian Institute of
Technology GmbH
Energy Department
Peter Benovsky
Giefinggasse 2, 1210 Wien
Mail: office@ait.ac.at
Web: www.ait.ac.at

Eigentümer, Herausgeber und Medieninhaber

Klima- und Energiefonds
Gumpendorfer Straße 5/22
1060 Wien
E-Mail: office@klimafonds.gv.at
Web: www.klimafonds.gv.at

Disclaimer

Die Autoren tragen die alleinige
Verantwortung für den Inhalt dieses
Berichts. Er spiegelt nicht notwendigerweise
die Meinung des Klima- und Energiefonds
wider.

Weder der Klima- und Energiefonds noch
die Forschungsförderungsgesellschaft
(FFG) sind für die Weiternutzung der hier
enthaltenen Informationen verantwortlich.

Gestaltung des Deckblattes

ZS communication + art GmbH