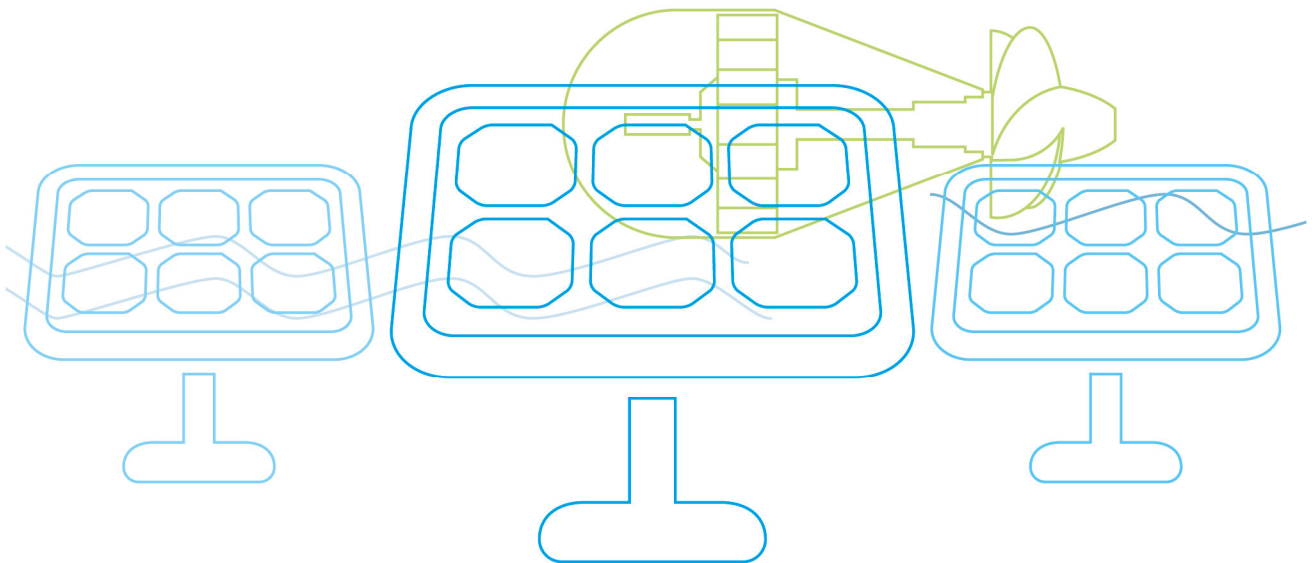




Hydroxid-AWP

Potential und Grenzen von
Natriumhydroxid als Zusatz zum
Stoffpaar Ammoniak / Wasser in
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 stylized, handwritten signature in black ink, consisting of several fluid, overlapping strokes.

Ingmar Höbarth
Geschäftsführer, Klima- und Energiefonds

A handwritten signature in black ink that reads 'Theresia Vogel' in a cursive script.

Theresia Vogel
Geschäftsführerin, Klima- und Energiefonds

Potential und Grenzen von Natriumhydroxid als Zusatz zum Stoffpaar Ammoniak / Wasser in Absorptions- Wärmepumpen

Projektkurztitel: Hydroxid-AWP

Autoren:

Technische Universität Graz

Institut für Wärmetechnik

Ao. Univ.-Prof. DI Dr.techn. René Rieberer

Mag. Oleksandr Kotenko

DI Dr.techn. Harald Moser

DI Thomas Fenzl (Diplomand)

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	6
1.1	Schwerpunkte des Projektes und verwendete Methoden.....	7
1.2	Verwertung	9
1.3	Aufbau der Arbeit.....	9
2	Grundlagen.....	10
2.1	NH_3 / H_2O Absorptionswärmepumpe.....	10
2.2	Chemische Vorgänge im Gemisch NH_3 / H_2O / $NaOH$	15
2.3	NH_3 / H_2O / $NaOH$ AWP-Prozess.....	17
2.4	Verwendung semipermeabler Membranen.....	19
3	Prüfstand zur Untersuchung des Gemisches Ammoniak / Wasser / Natriumhydroxid	22
3.1	Absorber (ABS).....	25
3.2	Verdampfer (EVA).....	28
3.3	Rektifikationskolonne (REC)	31
3.4	Weitere Komponente	34
3.5	Wärmequellen und Wärmesenken	37
3.6	Mess- und Regeltechnik.....	38
3.6.1	Temperaturmessung	39
3.6.2	Druckmessung	40
3.6.3	Durchflussmessung.....	41
3.6.4	Sonstige Messwertaufnehmer.....	41
3.6.5	Regelung des Prozesses	41
3.6.6	Verarbeitung der Mess- und Regelgrößen.....	42
4	Experimentelle Untersuchungen	44
4.1	Vorbereitung des Arbeitsgemisches.....	44
4.2	Inbetriebnahme	44
4.3	$NaOH$ -Konzentrationsbestimmung in der reichen Lösung.....	45
4.4	Messergebnisse.....	46

5	Auswertung der Messergebnisse in ASPEN Plus	52
5.1	Güte des Simulationsmodells.....	54
5.2	Einfluss von $NaOH$ auf den Absorber.....	54
5.3	Einfluss von $NaOH$ auf den Austreiber.....	57
5.4	Einfluss von $NaOH$ auf weitere Komponenten	58
6	Schlussfolgerungen und Ausblick	59
7	Literaturverzeichnis.....	60
8	Anhang	61
8.1	Berechnung der elektrischen Leitfähigkeit.....	61
8.2	pH-Wert Berechnung	64
8.3	$NaOH$ -Konzentrationsbestimmung in der reichen Lösung.....	69
9	Nomenklatur	75
10	Kontaktdaten	78

1 Einleitung

Die Nutzung von Absorptionswärmepumpen (AWP) kann einen wesentlichen Beitrag zur Energieeinsparung und zur Reduktion der CO_2 -Emissionen liefern. Dies kann einerseits durch die Reduktion des Primärenergiebedarfes geschehen, z.B. bei der Anwendung zur Gebäudeheizung, wo, zusätzlich zur eingesetzten Antriebsenergie (Hochtemperaturwärme), Umgebungswärme aufgenommen und dem Heizungssystem zugeführt werden kann. Andererseits kann durch Absorptionswärmepumpen auch eine verstärkte Nutzung von erneuerbaren Energieträgern erzielt werden, wie z.B. bei der Kühlanwendung mit Sonnenenergie, Biomasse, Fernwärme oder anderweitig nicht nutzbarer Abwärme als Antriebsquelle.

Neben der Prozessführung und den eingesetzten Komponenten selbst, werden die Effizienz und Kosten einer AWP wesentlich durch die Wahl des Arbeitsstoffgemisches beeinflusst. Bisher haben sich für die breite Anwendung nur zwei Stoffpaare durchgesetzt. $\text{H}_2\text{O} / \text{LiBr}$ für Anwendungen mit Kaltwassertemperaturen über ca. 4°C und $\text{NH}_3 / \text{H}_2\text{O}$ für tiefere Temperaturen.

Ein vielversprechendes Einsatzgebiet für die AWP ist die Kühlung bei niederen Austreibertemperaturen, durch die Nutzung von Solarwärme, Fernwärme oder Abwärme. Aus der einschlägigen Literatur (Balamuru et al, 2005, Bruno et al., 2005, und Steiu et al., 2009) ist bekannt, dass die Effizienz einer konventionellen $\text{NH}_3 / \text{H}_2\text{O}$ AWP durch die Zugabe von Natriumhydroxid (NaOH) eventuell erhöht und gleichzeitig die benötigte Austreibertemperatur gesenkt werden könnten.

Dahingehend trifft die Suche nach neuen Arbeitsstoffen für Absorptionswärmepumpen die grundlegende Ausrichtung des Forschungs- und Technologieprogramms „Neue Energien 2020“ hervorragend,

- da diese für den Einsatz in intelligenten und effizienten Energiesystemen besonders geeignet sind, wie z.B. bei der Abwärmenutzung und bei der Kraft-, Wärme-, Kältekopplung in Industrie und Gewerbe, sowie auch in der Gebäudeklimatisierung;
- da der effiziente Einsatz von Energie in Absorptionswärmepumpen für Heizanwendungen durch die Nutzung von Umgebungswärme und Abwärme ermöglicht wird;
- da durch den Einsatz von Absorptionswärmepumpen für Heizanwendungen, die Nutzung erneuerbarer Energieträger (wie Biomasse oder Sonnenenergie) gefördert und damit die Abhängigkeit von fossilen Energieträgern und Treibhausgas-Emissionen maßgeblich reduziert werden kann.

Um die oben erwähnten theoretischen Untersuchungen zu überprüfen und eine Aussage bzgl. der möglichen Anwendungsgebiete dieses Prozesses zu treffen, wurden die Ziele dieses Projektes wie folgt definiert:

1. Experimentelle Untersuchungen mit dem Dreistoffgemisch $NH_3 / H_2O / NaOH$: Dabei sollen nicht nur die Leistungszahlen des Prozesses mit und ohne $NaOH$ verglichen, sondern auch der Einfluss von $NaOH$ auf die Absorptions- und Rektifikationsvorgänge untersucht werden.
2. Experimentelle Erfahrungen mit dem Gemisch $NH_3 / H_2O / NaOH$ zu sammeln.
3. Eine belastbare Aussage über Anwendungsmöglichkeiten und Temperaturniveaus zu treffen.
4. Verfahren zur Onlinemessung der $NaOH$ -Konzentration für das Dreistoffgemisch von $NH_3 / H_2O / NaOH$ zu untersuchen.
5. Die im Rahmen des Projektes gewonnenen Ergebnisse an die in diesem Gebiet tätigen österreichischen Unternehmen weiter zu geben.

1.1 Schwerpunkte des Projektes und verwendete Methoden

Die Verwendung von Natriumhydroxid ($NaOH$) als Zusatz zum Arbeitsstoffgemisch Ammoniak / Wasser (NH_3 / H_2O) wurde von verschiedenen Autoren insbesondere für das Anwendungsgebiet der solaren Klimatisierung vorgeschlagen. In der einschlägigen Literatur wurden gemessene Dampf-Flüssig-Gleichgewichts-Daten von diesem Dreistoffgemisch publiziert. Die mit diesen Daten durchgeführten thermodynamischen Rechnungen zeigen, dass die Effizienz (COP) durch die Zugabe von Natriumhydroxid in einer Ammoniak / Wasser-Absorptionswärmepumpe theoretisch erhöht werden kann und der Rektifikationsaufwand sinkt.

Im Rahmen dieses Projektes wurde der Einfluss von $NaOH$ auf NH_3 / H_2O AWP-Prozess experimentell untersucht, um die bereits vorhandenen theoretischen Ergebnisse des AWP-Prozesses mit dem Gemisch $NH_3 / H_2O / NaOH$ zu verifizieren. Für die Messungen wurde ein am IWT vorhandener Prüfstand umgebaut und verwendet.

Der Prüfstand wurde mit dem Gemisch NH_3 / H_2O ohne Zusätze und bei $NaOH$ -Massenkonzentration von 5% und 10% betrieben.

Das besondere Augenmerk bei den experimentellen Messungen lag auf dem Betrieb bei Austreiber-Temperaturen zwischen ca. 80-130°C und bei Kondensator-Temperaturen zwischen 20-30°C. Dabei wurde auch der Einfluss von Lösungsmittelwärmetauscher und Abtriebsteil der Rektifikationskolonne auf den Prozess bestimmt.

Dabei konnte die technische Machbarkeit dieses Prozesses im Betrieb mit 5% $NaOH$ gezeigt werden. Allerdings führten Ablagerungen von $NaOH$ im Kältekreis zu Betriebsstörungen bzw. dazu, dass das Arbeitsgemisch regelmäßig gewechselt und die Anlage mit Wasser gespült werden musste. Die erwartete Verbesserung bezüglich der Prozess-Effizienz konnte bisher nicht nachgewiesen werden.

Die Analyse der Messergebnisse mit dem Softwareprogram „ASPEN Plus“ hat gezeigt, dass dies vor allem an einer geringeren Absorber-Effizienz lag, welche wahrscheinlich auf den bei gleicher Leistung notwendigen höheren Lösungsumlauf und die höhere Viskosität des Arbeitsgemisches zurückzuführen ist.

In Bezug auf den Einfluss von NaOH auf die anderen Komponenten, führt die NaOH -Zugabe laut Messungen zu einer moderaten Verbesserung des Wärmeüberganges im Austreiber. Bei der Analyse des Einflusses von NaOH auf den Verdampfer, den Lösungsmittelwärmetauscher und die Rektifikationskolonne konnten keine signifikanten Veränderungen zwischen den Betriebspunkten mit und ohne NaOH festgestellt werden.

Im Rahmen dieses Projektes wurde auch die Möglichkeit der messtechnischen Bestimmung der NaOH -Konzentration in der reichen Lösung untersucht. Da dafür derzeit keine Messverfahren bekannt sind, wurde – auf Basis einer Recherche und erster Leitfähigkeits-Messungen im Rahmen des Projektes „InnovAP“ (Rieberer et al., 2011) – in diesem Projekt nach einem geeigneten Messverfahren gesucht. Es wurde versucht, die Daten der Leitfähigkeitsmessung unter Annahme des thermodynamischen Gleichgewichts am Austritt aus dem Absorber so zu verknüpfen, dass die NaOH -Konzentration errechnet werden kann.

Es wurde festgestellt, dass für reine $\text{NaOH} / \text{H}_2\text{O}$ Gemische zumindest im niederen Konzentrationsbereich eine grobe Abschätzung der NaOH -Konzentration möglich ist. Es zeigt sich allerdings ein relativ starker Einfluss der NH_3 -Konzentration auf die Leitfähigkeit des Dreistoffgemisches. Da dieser Einfluss mit dem Berechnungsmodell nicht ausreichend genau wiedergespiegelt werden konnte, wurde von der NaOH Konzentrationsbestimmung mittels Leitfähigkeitsmessung abgesehen.

Prinzipiell wäre es eventuell auch möglich die NaOH -Konzentration durch Messung des pH-Wertes zu bestimmen. Allerdings konnte bisher kein Messgerät gefunden werden, welches eine ausreichend hohe Genauigkeit und Auflösung bei pH-Werten größer 14 besitzt und für die vorherrschenden Betriebsbedingungen geeignet ist.

Die Auswertung der Messergebnisse hat gezeigt, dass sich die günstige Wirkung des Aussalzeffektes bei NaOH -Zugabe im Austreiber nachteilig auf die Wiederaufnahme des Kältemittels im Absorber auswirkt. Um diese Nachteile zumindest zu begrenzen, wurden semipermeable Membranen zur Trennung von OH^- -Ionen und deren Rückführung in den Austreiber vorgeschlagen (Bruno et al., 2005; Steiu et al., 2009). Die Verwendung von herkömmlichen semipermeablen Membranen zur Abtrennung von OH^- -Ionen ist jedoch problematisch, da sie nur bis zu einer maximalen Temperatur von 70°C betrieben werden können. Zusätzlich dazu würde ein Druck von 39 bar zur Trennung der OH^- -Ionen notwendig, was zur Effizienz-Abnahme des AWP-Prozesses führen würde.

1.2 Verwertung

Zur Verbreitung der gewonnenen Erkenntnisse wurde ein Workshop am IWT organisiert (am 25.10.2011). Die Ergebnisse des Projektes wurden bei der DKV-Tagung in Aachen (Kotenko et al., 2011) präsentiert. Weiters wurde im Rahmen dieses Projektes eine Diplomarbeit und eine Bachelorarbeit durchgeführt: Der Umbau des AWP-Prüfstandes und die ersten experimentellen Untersuchungen wurden von Fenzl (2011) durchgeführt und die Berechnung des pH-Wertes sowie der elektrischen Leitfähigkeit des Dreistoffgemisches $NH_3 / H_2O / NaOH$ wurden von Wohlthan (2011) untersucht.

1.3 Aufbau der Arbeit

Dieser Bericht ist wie folgt aufgebaut:

Kapitel 2: gibt einen Überblick über den Stand der Technik und Forschung mit dem Gemisch $NH_3 / H_2O / NaOH$.

Kapitel 3: beschreibt den AWP-Prüfstand.

Kapitel 4: stellt die Messergebnisse dar.

Kapitel 5: analysiert die Messergebnisse bzgl. des Einflusses von $NaOH$ auf die einzelnen Komponenten.

Kapitel 6: fasst die gewonnenen Ergebnisse zusammen und gibt einen Ausblick bzgl. weiteren Forschungsbedarfs.

2 Grundlagen

In diesem Kapitel wird ein Überblick über den Stand der Technik und Forschung bei NH_3 / H_2O Absorptions-Wärmepumpen-Prozesse (AWP-Prozesse) mit Natriumhydroxid ($NaOH$) als Zusatz gegeben. Zuerst wird das Funktionsprinzip einer konventionellen NH_3 / H_2O AWP erklärt. Danach werden die chemischen Vorgänge im Gemisch NH_3 / H_2O mit und ohne $NaOH$ beschrieben. Anschließend werden die in der Literatur gefundenen sowie die im Rahmen eines Vorprojektes am Institut für Wärmetechnik gewonnenen Simulationsergebnisse des $NH_3 / H_2O / NaOH$ AWP-Prozesses dargestellt.

2.1 NH_3 / H_2O Absorptionswärmepumpe

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

In Abbildung 2-1 ist das Lösungsfeld für NH_3 / H_2O dargestellt. Die durchgezogenen Linien entsprechen dabei den Siedelinien und die gestrichelten Linien stellen die Taulinien dar. In dem Diagramm ist der Prozess einer einstufigen Absorptionswärmepumpe eingetragen, welcher in Abbildung 2-2 schematisch dargestellt ist.

Im dargestellten Beispiel findet die Absorption des Kältemittels in der armen Lösung im Absorber bei einer Temperatur zw. ca. 40 und 78°C und einem Druck von ca. 3 bar statt. Dabei wird die an Ammoniak arme Lösung mit dem Kältemittel gemischt und die Absorptionswärme wird entzogen, sodass das Kältemittel in der armen Lösung absorbiert wird. Die an Kältemittel reiche Lösung verlässt den Absorber im Zustand (1), weist eine NH_3 -Massenkonzentration von ca. $\xi_{RSO} = 40\%$ auf und wird dann von der Lösungsmittelpumpe von Niederdruck auf den Hochdruck gebracht. Danach strömt die reiche Lösung in den Lösungsmittelwärmetauscher, in dem sie sich durch Wärmeaufnahme von der armen Lösung erwärmt und weiter in den Austreiber strömt. Im Austreiber wird dem Prozess Wärme auf hohem Temperaturniveau zugeführt, dadurch wird die reiche Lösung weiter erhitzt und teilweise verdampft. Die Verdampfung findet dabei zw. den Punkten (2) und (3) in einem Temperaturbereich zw. ca. 100 und 140°C auf einem Druckniveau von ca. 15,4 bar statt. Die mit einer Temperatur von 140°C übrig bleibende flüssige Phase weist eine NH_3 -Massenkonzentration von ca. $\xi_{PSO} = 21\%$ auf und bildet die arme Lösung. Vom Austreiber strömt die arme Lösung über den Lösungsmittelwärmetauscher, wo sie Wärme an die

reiche Lösung abgibt, und die Lösungsmitteldrossel, wo sie auf Niederdruck entspannt wird, in den Absorber (4).

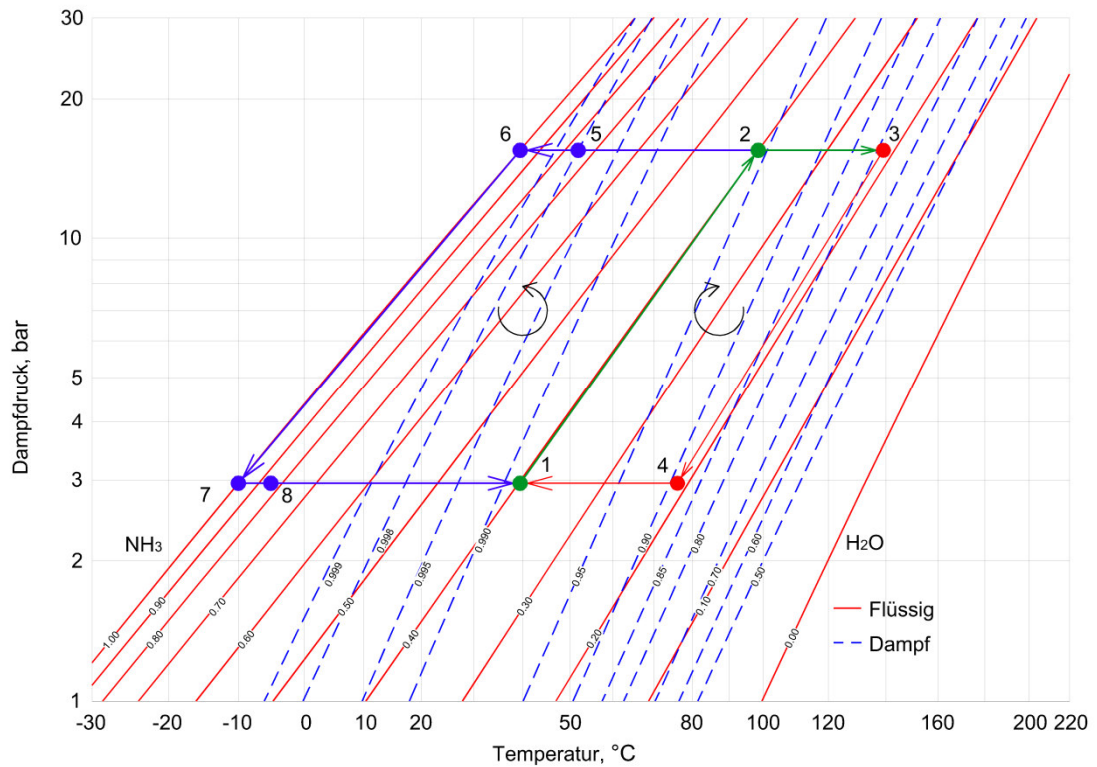


Abbildung 2-1: AWP-Prozess im Lösungsfeld

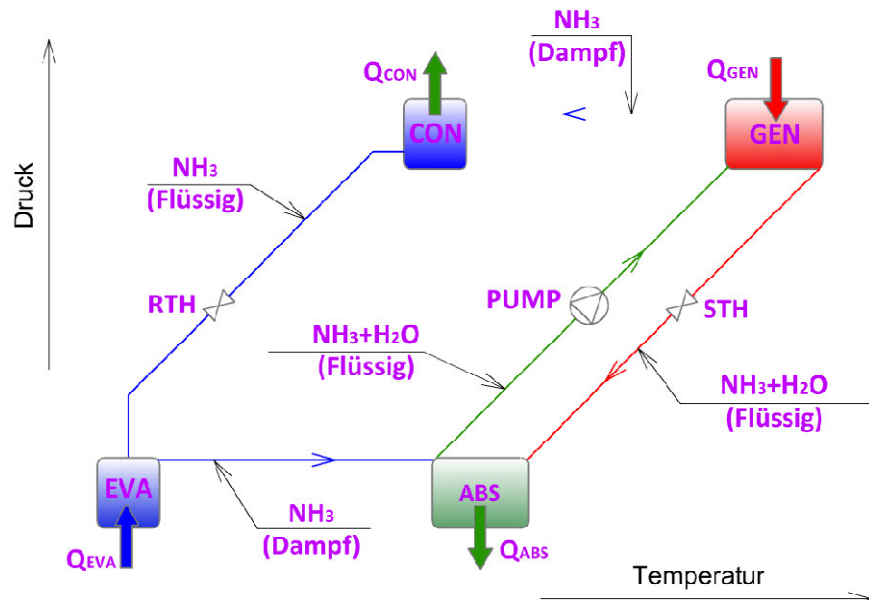


Abbildung 2-2: Schematisch dargestellter AWP-Prozess

Das ausgetriebene Kältemittel (5) strömt in den Kondensator und kondensiert in einem Temperaturbereich zwischen 40-52°C. Das nunmehr flüssige Kältemittel (6) strömt vom Kondensator über den Kältemittelwärmetauscher und die Kältemitteldrossel, in der es auf Niederdruck entspannt wird, in den Verdampfer. Im Verdampfer (7) nimmt das Kältemittel Wärme auf niederem Temperaturniveau (-10/-5°C) aus dem Kaltwasserkreis auf und wird größtenteils verdampft. Nach dem Verdampfer (8) strömt das Kältemittel wieder in den Absorber, wo sich der Kreisprozess schließt.

Im dargestellten Beispiel wurde eine Kaltwasser-Eintrittstemperatur von über -5°C, eine Kühlwasser-Eintrittstemperatur von unter 40°C und eine Heizwasser-Eintrittstemperatur von über 160°C angenommen. Die Differenz zwischen der mittleren Kühlwasser- (t_{SNK}) und Kaltwassertemperatur (t_{BRN}) wird als Temperaturhub (ΔT_{LIFT}) bezeichnet (vgl. Gl. 2-1). Die Temperaturdifferenz zw. der mittleren Heizwasser- und Kühlwassertemperatur wird als Temperaturschub bezeichnet.

$$\Delta T_{LIFT} = t_{SNK} - t_{BRN}$$

2-1

Die Energiebilanz der Absorptionswärmepumpe unter Vernachlässigung der Wärmeverluste lautet:

$$\dot{Q}_{EVA} + \dot{Q}_{GEN} + P_{PUMP} = \dot{Q}_{CON} + \dot{Q}_{ABS} \quad 2-2$$

Für die Bewertung der Effizienz einer Absorptionsmaschine wird das Wärmeverhältnis - welches auch „Coefficient of Performance“ (COP) genannt wird - herangezogen. Dabei wird der Nutzen ins Verhältnis zum Aufwand gestellt, woraus sich je nach Anwendungsgebiet und Definition des Nutzens unterschiedliche Wärmeverhältnisse ergeben. Das Wärmeverhältnis im Heizbetrieb (COP_H) errechnet sich, unter der Voraussetzung, dass die Absorber-, Kondensator- und Dephlegmatorwärme genutzt wird, nach Gl. 2-3 und im Kühlbetrieb nach Gl. 2-4.

$$COP_H = \frac{\dot{Q}_{ABS} + \dot{Q}_{CON}}{\dot{Q}_{GEN} + P_{PUMP}} \quad 2-3$$

$$COP_C = \frac{\dot{Q}_{EVA}}{\dot{Q}_{GEN} + P_{PUMP}} \quad 2-4$$

Über die Konzentrationen des Stoffpaares im Sorptionsprozess geben die beiden Kennzahlen, Entgasungsbreite und spezifischer Lösungsumlauf Auskunft. Die Differenz der Konzentrationen von reicher und armer Lösung ergibt die Entgasungsbreite (Gl. 2-5).

$$\Delta\xi = \xi_{RSO} - \xi_{PSO} \quad 2-5$$

Das Verhältnis der Massenströme von reicher Lösung zu Kältemittel wird als spezifischer Lösungsumlauf (Gl. 2-6) bezeichnet. Dies lässt sich auch mithilfe der Konzentrationen ausdrücken. Hier kann man schnell erkennen, dass eine kleine Entgasungsbreite einen großen spezifischen Lösungsumlauf zur Folge hat. Für hohe Austreibertemperaturen ergibt sich ein kleiner spezifischer Lösungsumlauf für niedrige Temperaturen ein hoher. Bei höheren Austreibertemperaturen ist der Aufwand, für den größeren Temperaturschub und die Rektifikation größer, dafür nimmt der Massenstrom der armen Lösung ab. Für eine Absorptionswärmepumpe gibt es daher eine optimale Entgasungsbreite bzw. Lösungsumlauf (f).

$$f = \frac{\dot{m}_{RSO}}{\dot{m}_{REF}} = \frac{\xi_{REF} - \xi_{PSO}}{\xi_{RSO} - \xi_{PSO}} \quad 2-6$$

Der Absorptionsvorgang beinhaltet stets einen kombinierten Stoff- und Wärmeaustausch. Wie aus der einschlägigen Literatur bekannt (Niebergall, 1981), erfolgt die ideale Absorption beim Sättigungsdruck der reichen Lösung. Dabei wird eine unendlich große Absorptions- und Wärmeaustauschfläche zwischen dem Kältemittelgas und der absorbierenden Lösung angenommen. In der Realität sind diese Flächen begrenzt und für den Stofftransport wird eine treibende Kraft notwendig (Druck- oder Konzentrationsgefälle). Dies führt dazu, dass die

Absorption des Kältemitteldampfes bei einem niedrigeren Druck ($p_L - \Delta p$), als es der Sättigung entspricht (p_L), erfolgt (vgl. Abbildung 2-3). Da die Temperatur der reichen Lösung durch die Kühlwassertemperatur und der Niederdruck durch die Kaltwassertemperatur vorgegeben werden, reichert sich die NH_3 / H_2O Lösung nur auf eine niedrigere NH_3 -Konzentration (ξ_{RSO}) an.

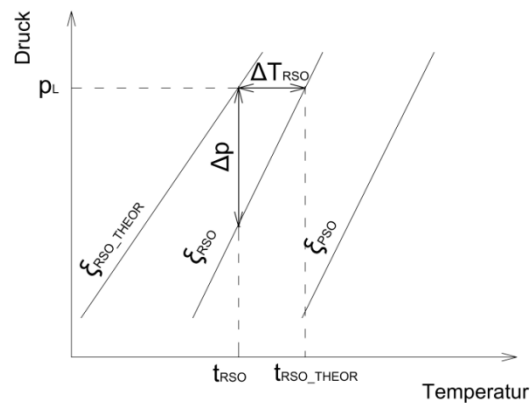


Abbildung 2-3: Darstellung der Unterkühlung und des Druckabfalls im Absorber im Lösungsfeld

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

$$\Delta T_{RSO} = t_{RSO_THEOR} - t_{RSO} \quad 2-7$$

t_{RSO_THEOR} ... berechnete Temperatur der nicht unterkühlten reichen Lösung, °C;

t_{RSO} ... gemessene Temperatur der unterkühlten reichen Lösung, °C.

Kennt man die reale und theoretische Sättigungstemperatur der reichen Lösung, so kann man die entsprechenden Konzentrationen der nicht unterkühlten und unterkühlten reichen Lösung berechnen. Das Verhältnis der wirklichen Anreicherung der reichen Lösung zur theoretisch möglichen Anreicherung stellt den Absorber-Wirkungsgrad dar:

$$\eta_{ABS} = \frac{\xi_{RSO} - \xi_{PSO}}{\xi_{RSO_THEOR} - \xi_{PSO}} \quad 2-8$$

ξ_{RSO} ... berechnete Konzentration der unterkühlten reichen Lösung [$kg \cdot kg^{-1}$];

ξ_{RSO_THEOR} ... berechnete Konzentration der nicht unterkühlten reichen Lösung [$kg \cdot kg^{-1}$];

ξ_{PSO} ... berechnete Konzentration der armen Lösung [$kg \cdot kg^{-1}$].

2.2 Chemische Vorgänge im Gemisch $NH_3 / H_2O / NaOH$

In den letzten Jahren wurde in zahlreichen Veröffentlichungen (Salavera et al., 2005; Steiu et al., 2009) die Zugabe von starken Basen, wie z.B. $NaOH$, zum Gemisch NH_3 / H_2O diskutiert. Die Beimischung dieser Zusätze führt laut Literatur zur Steigerung der Effizienz des AWP-Prozesses und gleichzeitig zur Senkung der notwendigen Austreiber-Temperatur. Um die Vorgänge besser verstehen zu können, die durch die Zugabe ausgelöst werden, wird zunächst die Löslichkeit von Ammoniak in Wasser genauer betrachtet.

Ammoniak- und Wassermoleküle sind Dipolmoleküle. Sie besitzen die Eigenschaft, dass ihre Schwerpunkte der positiven und negativen Ladungen nicht zusammenfallen. Das heißt eine Seite des Moleküls ist negativ, die andere positiv geladen. Durch die Polarität der beiden Moleküle kommt es zu einer Anziehung. Der Molekülaufbau und ihre gerichteten Ladungen sind in Abbildung 2-4 zu sehen.

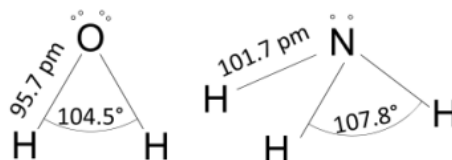
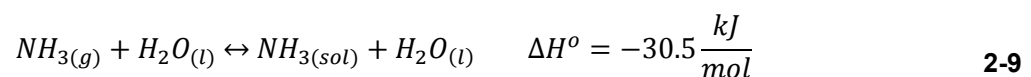


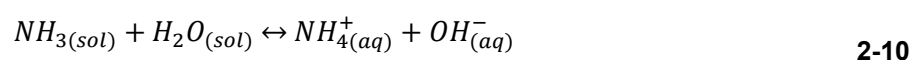
Abbildung 2-4: Molekülaufbau und Polarität von Wasser und Ammoniak

Wasser besitzt einen besonders starken Dipolcharakter. Aus diesem Grund gilt Wasser als sehr wirksames polares Lösungsmittel. Es löst hervorragend polare Bindungen wie Salze, Säuren, Basen und auch organische Substanzen mit polaren Verbindungen (Bannwarth, 2007).

Die beiden Moleküle (H_2O und NH_3) gehen in Lösung eine Dipol-Dipol-Bindung ein. Zusätzlich treten noch Wasserstoffbrückenbindungen auf. Wenn nun gasförmiges Ammoniak in Wasser hydratisiert wird (Gl. 2-9), findet eine Energiefreisetzung statt. Diese Energie muss in einer AWP im Absorber abgeführt bzw. im Desorber zugeführt werden.



Zusätzlich kommt es, wenn Ammoniak und Wasser in Lösung gehen, zur Ausbildung einer Lauge. Dabei dissoziiert die Base Ammoniak in Wasser in ein Hydroxid-Ion und in ein Baserest-Ion (Gl. 2-10). Die entstehende Lauge wird auch umgangssprachlich als Salmiakgeist bezeichnet. Folgender chemischer Vorgang ermöglicht die Bildung von Hydroxid-Ionen, die für eine basische Lösung verantwortlich sind (Czeslik et al., 2010).



Das Gemisch Ammoniak-Wasser ist eine schwache Base. Es erfolgt keine vollständige Ausbildung von OH^- und NH_4^+ Ionen. Es stellt sich, je nach Konzentration von Ammoniak in der Lösung, ein gewisses Gleichgewicht ein (vgl. Abbildung 2-5). Dieses Gleichgewicht wird durch die Basenkonstante K_B ausgedrückt, welche die Gleichgewichtskonstante für die Reaktion einer schwachen Base mit Wasser ist. Sie beträgt für das Gemisch Ammoniak Wasser $K_B = 1,8 \cdot 10^{-5}$ mol/L (Mortimer und Müller, 2007).

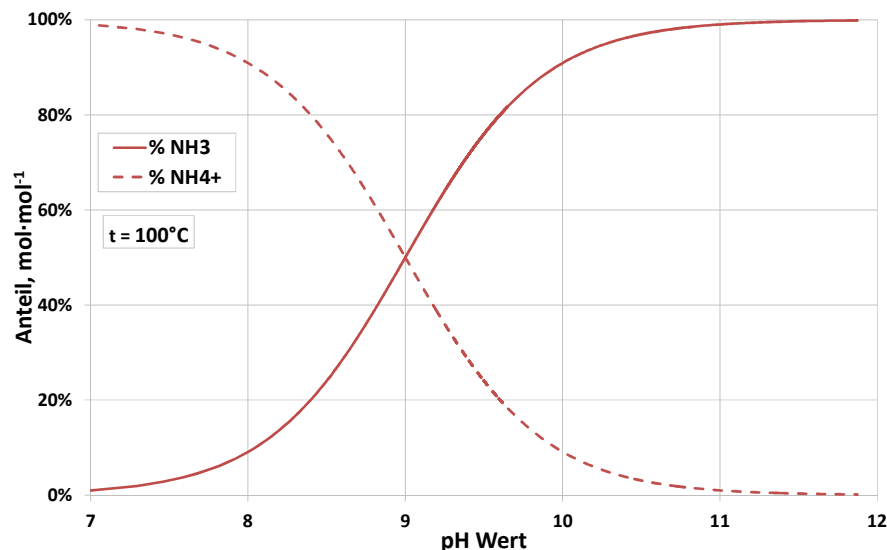
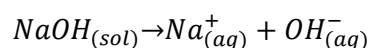


Abbildung 2-5: Ammoniak vs. Ammoniumsalz in Abhängigkeit des pH-Wertes

Durch Zugabe von $NaOH$ wird das Gleichgewicht nun zwischen Ammoniumsalz und Ammoniak gestört. Die durch die vollständige Dissoziation von $NaOH$ entstehenden OH^- -Ionen (Gl. 2-11) führen zur Steigerung des pH-Wertes.



2-11

Das starke Hydroxid-Ion OH^- , nimmt dem NH_4^+ -Ion ein H^+ -Ion weg. Das übrig bleibende NH_3 Molekül ist unbeweglicher als die kleinen Kationen wie Na^+ und findet keine freien H_2O Moleküle mehr zur Hydratation (Brass et al., 2000). Somit kann man in einer NH_3 / H_2O Lösung durch die Zugabe einer starken Base die Ammoniumsalze wieder in Ammoniak überführen. Ammoniak ist in diesem ungelösten Zustand unter den Temperaturen im Austreiber gasförmig und treibt somit aus.

Mithilfe des Programmes ASPEN Plus wurden die Siedelinien des Dreistoffgemisches für verschiedene $NaOH$ -Konzentrationen (Abbildung 2-6) berechnet. Wie man in dieser Abbildung gut erkennen kann, sinkt die Siedetemperatur der NH_3 / H_2O Lösung, mit der $NaOH$ -Konzentration im Gemisch (außer bei sehr geringen Ammoniakkonzentrationen).

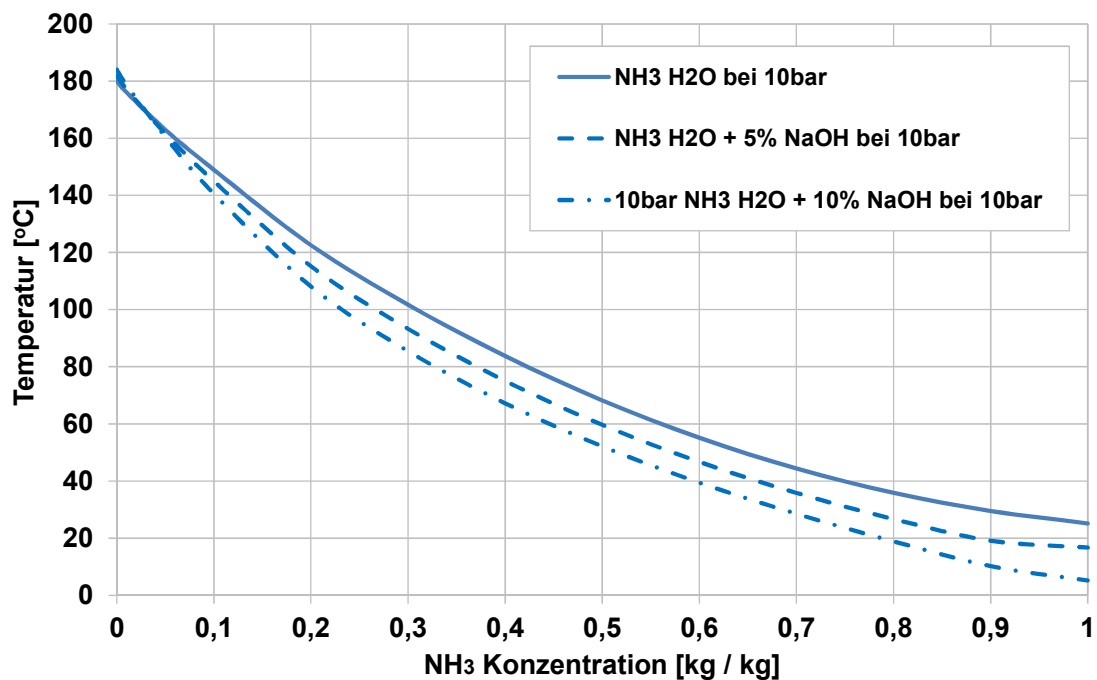


Abbildung 2-6: Vergleich der Siedelinien von NH_3 / H_2O mit verschiedenen $NaOH$ Konzentrationen

2.3 $NH_3 / H_2O / NaOH$ AWP-Prozess

Ein Schema des AWP-Prozesses mit dem Dreistoffgemisch $NH_3 / H_2O / NaOH$ ist in Abbildung 2-7 dargestellt. Da das $NaOH$, welches in der NH_3 / H_2O -Lösung gelöst ist, praktisch keinen eigenen Dampfdruck besitzt, wird es auch nicht mitausgetrieben und befindet sich somit nur als Zusatz zur reichen und armen Lösung im Sorptionskreis (zwischen dem Absorber und Austreiber). Bruno et al. (2005) haben den $NH_3 / H_2O / NaOH$ AWP-Prozess bei verschiedenen $NaOH$ -Konzentrationen in ASPEN Plus simuliert und festgestellt, dass dieser ein Maximum in der Leistungszahl bei einer $NaOH$ -Massenkonzentration in der reichen Lösung von 8% aufweist. Die Simulationsergebnisse von Steiu et al. (2009) in ASPEN Plus haben gezeigt, dass der $NH_3 / H_2O / NaOH$ AWP-Prozess mit 8% $NaOH$ eine um ca. 12% höhere Leistungszahl als der Prozess ohne $NaOH$ (0%) hat. Zusätzlich sinkt durch $NaOH$ -Zugabe die benötigte Austreibertemperatur von ca. 107°C auf ca. 93°C. Man muss darauf hinweisen, dass die Simulationen in diesem Beispiel bei verschiedenen Niederdrücken durchgeführt wurden, da die Konzentrationen der reichen und armen Lösung konstant gehalten und nur die $NaOH$ -Konzentration geändert wurden. Dadurch haben sich auch die Verdampfer-Eintrittstemperaturen des Kältemittels geändert.

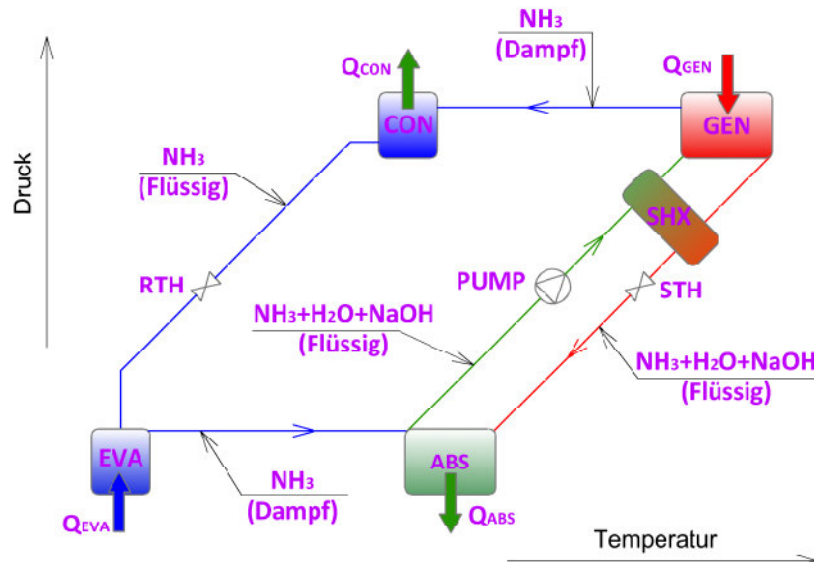


Abbildung 2-7: Schema eines $\text{NH}_3 / \text{H}_2\text{O} / \text{NaOH}$ AWP-Prozesses

Zur Überprüfung der in der Literatur veröffentlichten Simulationsergebnisse wurde der $\text{NH}_3 / \text{H}_2\text{O}$ AWP-Prozess mit NaOH als Zusatz am Institut für Wärmetechnik mittels thermodynamischer Simulationen in ASPEN Plus untersucht. Dabei wurden die Berechnungen bei gleichen Temperatur- und Druckniveaus im Prozess durchgeführt und die binären Parameter wurden aufgrund der von Salavera et al. (2005) gemessenen Dampf-Flüssig-Gleichgewichts-Daten berechnet. Der AWP-Prozess wurde dabei bei Kondensator- / Verdampfer-Austrittstemperaturen des Kältemittels ($t_{\text{CON_OUT}} / t_{\text{EVA_OUT}}$) von 25 / 5°C, 35 / 5°C und 45 / 5°C, mit NaOH -Massenkonzentrationen in der reichen Lösung von 0, 5 und 10% und bei verschiedenen Austreibertemperaturen berechnet. Folgende Annahmen wurden für die Simulationen getroffen: keine Wärme- und Druckverluste; der Temperaturunterschied zwischen der armen Lösung am Austritt und reichen Lösung am Eintritt in den Lösungsmittelwärmetauscher beträgt 5 K; die Rektifikationskolonne besteht aus dem Austreiber, Abtriebs- und Verstärkerteilen sowie aus dem mit Kühlwasser gekühlten Dephlegmator; keine Unterkühlung der reichen Lösung, d.h. der Absorber-Wirkungsgrad beträgt 100%.

Die mittels Simulation berechneten COP_C -Werte sind in Abbildung 2-6 dargestellt. Diese wurden nach folgender Gleichung als Verhältnis der Verdampfer-Leistung zur Austreiber-Leistung berechnet:

$$COP_C = \frac{\dot{Q}_{EVA}}{\dot{Q}_{GEN}}$$

2-12

Wie aus dem Diagramm anschaulich hervorgeht, steigt durch die Zugabe von $NaOH$ die Leistungszahl des Prozesses bzw. sinkt die notwendige Austreibertemperatur. Z.B. beträgt der COP_C ca. 0,53 bei $t_{CON_OUT}/t_{EVA_OUT}=45/5^\circ C$ und $t_{GEN_OUT}=125^\circ C$. Durch die Zugabe von 5% $NaOH$ kann die gleiche Effizienz bei einer Austreiber-Austrittstemperatur von ca. $112^\circ C$ erreicht werden. Man muss darauf hinweisen, dass Simulationsergebnisse stets mit einer gewissen Unsicherheit behaftet sind, da nicht immer bzw. nur mit sehr großem Aufwand alle möglichen realen Einflüsse berücksichtigt werden können und Vereinfachungen bei der Simulation getroffen werden müssen. Weiters ist zu erwähnen, dass zwar für die Berechnungen der Dampf-Flüssig-Gleichgewichte experimentelle Daten aus der Literatur verwendet wurden, aber für die Berechnung der Verdampfungs-Enthalpien keine experimentellen Daten gefunden wurden, weshalb diese mit gewissen Unsicherheiten behaftet sind.

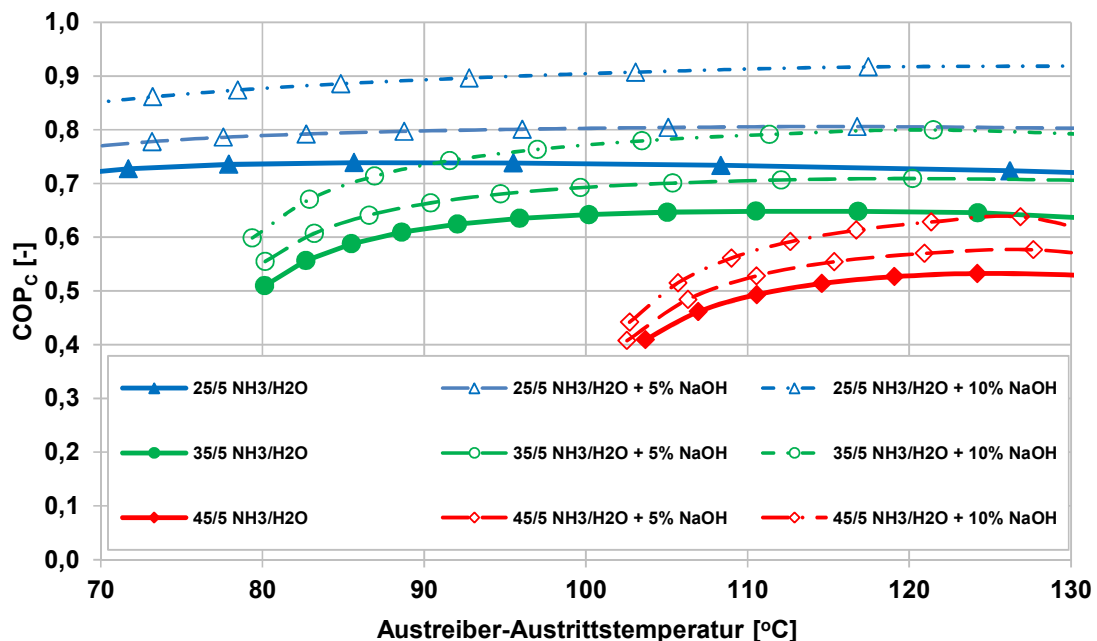


Abbildung 2-8: COP_C des $NH_3/H_2O/NaOH$ AWP-Prozesses bei Kondensator / Verdampfer-Austrittstemperaturen von 25 / $5^\circ C$, 35 / $5^\circ C$ und 45 / $5^\circ C$, mit $NaOH$ -Massenkonzentrationen von 0, 5 und 10% in Abhängigkeit von der Austreiber-Austrittstemperaturen

2.4 Verwendung semipermeabler Membranen

Wie im Kapitel 5 beschrieben wird, hat die Auswertung der Messergebnisse mit dem Gemisch NH_3/H_2O mit 0 und 5% $NaOH$ gezeigt, dass sich die günstige Wirkung des Aussalzeffektes bei $NaOH$ -Zugabe im Austreiber nachteilig auf die Wiederaufnahme des Kältemittels im Absorber auswirkt. Um diese Nachteile zumindest zu begrenzen, wurden semipermeable Membranen

vorgeschlagen und theoretisch von Bruno et al. (2005) und experimentell von Steiu et al. (2009) untersucht.

Laut Bruno et al. (2005) könnte durch Verwendung einer semipermeablen Membran (MEMB) zur Abscheidung der OH -Ionen vor dem Absorber, und deren Rückführung in den Austreiber, eine Erhöhung der Leistungszahl im Vergleich zum Betrieb ohne Membranen (vgl. Abbildung 2-8) erreicht werden (Abbildung 2-9). Diese Membran trennt die OH -Ionen von der armen Lösung. Das zugrundeliegende physikalische Verfahren nennt man Umkehrosmose oder auch Reversosmose. In der Praxis bedeutet dies, dass die aus dem Austreiber kommende arme Lösung durch eine Abscheideeinrichtung geführt wird. Dort wird sie in zwei Teilströme aufgeteilt. Der an OH -Ionen arme Strom geht zum Absorber, der hochkonzentrierte Strom jedoch wird wieder zum Austreiber zurückgeführt, und mit der reichen Lösung aus dem Absorber vermischt (vgl. Abbildung 2-9).

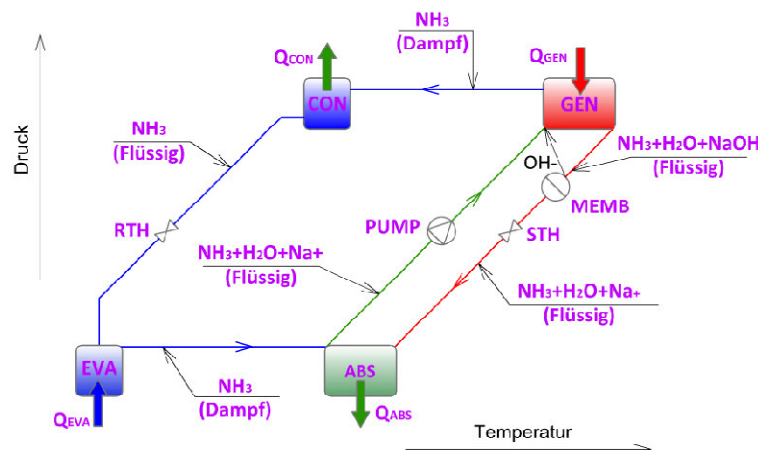


Abbildung 2-9: NH_3 / H_2O / $NaOH$ AWP mit einer semipermeablen Membrane

Die Verwendung der Membran erlaubt lt. Bruno et al. (2005) für das oben beschriebene Beispiel den Kreislauf mit $NaOH$ -Massenkonzentrationen von bis zu 15% zu betreiben. Die Abhängigkeit der Leistungszahl von den $NaOH$ -Massenkonzentrationen und der Effizienz der Membran sind in Abbildung 2-10 dargestellt. Eine Effizienz von 100% bedeutet dabei, dass keine OH -Ionen in den Absorber gelangen. Für eine $NaOH$ -Konzentration von 15% in der reichen Lösung und Effizienzen von 80 bis zu 100% ergaben sich nach Bruno et al. (2005) theoretische COPs für Kühlen von ca. 1,15 bis ca. 1,3. Dabei wurden Absorber-/ Verdampfer-Austrittstemperaturen von 28 / -3°C angenommen. Der COP für Kühlen ohne $NaOH$ betrug 0,48.

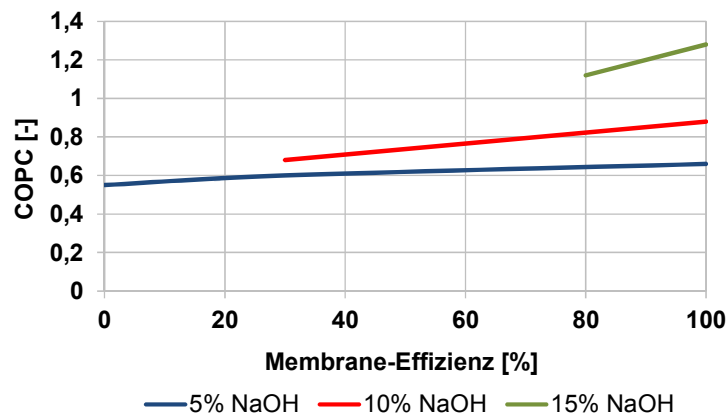


Abbildung 2-10: COP_c des $NH_3 / H_2O / NaOH$ AWP-Prozesses mit einer semipermeablen Membran von der NaOH-Konzentrationen und von der Membrane-Effizienz (bei $t_{ABS} / t_{EVA} = 28 / -3^\circ C$) (gem. Bruno et al., 2005)

Zur Überprüfung dieser Simulationsergebnisse haben Steiu et al. (2009) zwei Membranen der Fa. „Filmtec-Dow“ von Typ BW30 („Brackish water“) und SW30HRLE („Seawater“) experimentell untersucht. Diese haben Versuche mit dem Dreistoffgemisch $NH_3 / H_2O / NaOH$ durchgeführt, wobei die NaOH-Massenkonzentration zw. 1 und 5 Gew.-% und jene des Ammoniaks 10, 20 und 30 Gew.-% betrug. Die Messergebnisse haben gezeigt, dass mehrere Membranen seriell geschaltet werden müssen, um ein Abscheidungsgrad von 99% zu gewährleisten. Da für jede Membrane ein Betriebsdruck von 39 bar notwendig ist, würde die Verwendung dieser Membranen aber in einem $NH_3 / H_2O / NaOH$ AWP-Prozess zur Effizienz-Abnahme führen.

Im Rahmen des Projektes „Hydroxid-AWP“ wurde eine Literaturrecherche bzgl. der am Markt vorhandenen semipermeablen Membranen, die unter niederen Betriebsdrücken (ca. 10-15 bar) arbeiten, durchgeführt. Eine auf den ersten Blick vielversprechende Membrane ist jene von Typ „Low Energy“ (Fa. „Filmtec-Dow“). Diese erlaubt gleiche Abscheidungsgrade wie jene von Steiu et al. (2009), braucht aber nur einen um ca. 33% niederen Betriebsdruck (ca. 27 bar). Allerdings ist dieser Druck für die Verwendung in einem AWP-Prozess immer noch zu hoch.

Bezüglich der Beständigkeit der oben genannten Membranen („Brackish water“, „Seawater“ and „Low Energy“), welche Polyamid als Membranen-Material verwenden, kann angemerkt werden, dass diese gegen NH_3 / H_2O Gemische resistent sind. Nach Angaben der Fa. „Filmtec-Dow“ ist aber ein pH-Wert < 11 für einen einwandfreien Betrieb notwendig. Bei höheren pH-Werten, wie sie typischerweise in $NH_3 / H_2O / NaOH$ Gemischen auftreten, ist der Betrieb daher nur für kürzere Zeiten möglich.

Aus heutiger Sicht scheint die Verwendung von marktgängigen semipermeablen Membranen aus oben genannten Gründen nicht realistisch zu sein, sodass neue Materialien oder Abscheidungstechnologie gefunden werden müssen.

3 Prüfstand zur Untersuchung des Gemisches Ammoniak / Wasser / Natriumhydroxid

Im Rahmen des Vorprojektes „InnovAP“ wurde in den letzten Jahren am IWT ein Absorptionswärmepumpen-Prüfstand aufgebaut und in Betrieb genommen. Im Rahmen des vorliegenden Projektes soll dieser in erster Linie die Auswirkungen von NaOH auf den $\text{NH}_3 / \text{H}_2\text{O}$ AWP-Prozess zeigen. Die erhaltenen Messergebnisse werden dann in einem in ASPEN Plus erstellten Simulationsmodell weiter ausgewertet. Deshalb wurde besonderes Augenmerk auf eine gute Messbarkeit der Zustandsgrößen geachtet. Für die Inbetriebnahme im Zuge dieses Projektes wurden an einigen Komponenten konstruktive Veränderungen vorgenommen, um die Leistungsfähigkeit und die Effizienz der Anlage zu verbessern. In diesem Kapitel wird der Aufbau des Versuchsstandes erläutert und auf die Details der Umbauarbeiten und ihre Hintergründe eingegangen. Dabei handelt es sich konkret um Abänderungen am Absorber, Verdampfer, Tropfenabscheider und Lösungsmittelwärmetauscher.

Am ursprünglichen Aufbau von Absorber und Verdampfer wurde festgestellt, dass dieser die Leistung der Anlage limitiert. Deshalb wurde der Wärmeübergang an diesen beiden Bauteilen optimiert. Um die Reinheit des Kältemitteldampfes zu erhöhen (Wasseranteil reduzieren) wurde ein anderer Tropfenabscheider nach dem Dephlegmator installiert. Für eine bessere Auswertung der Messdaten in der Simulation mittels ASPEN Plus wurde eine Schaltungsvariante aufgebaut, die den Betrieb des Absorptionswärmepumpenprozesses ohne Lösungsmittelwärmetauscher ermöglicht.

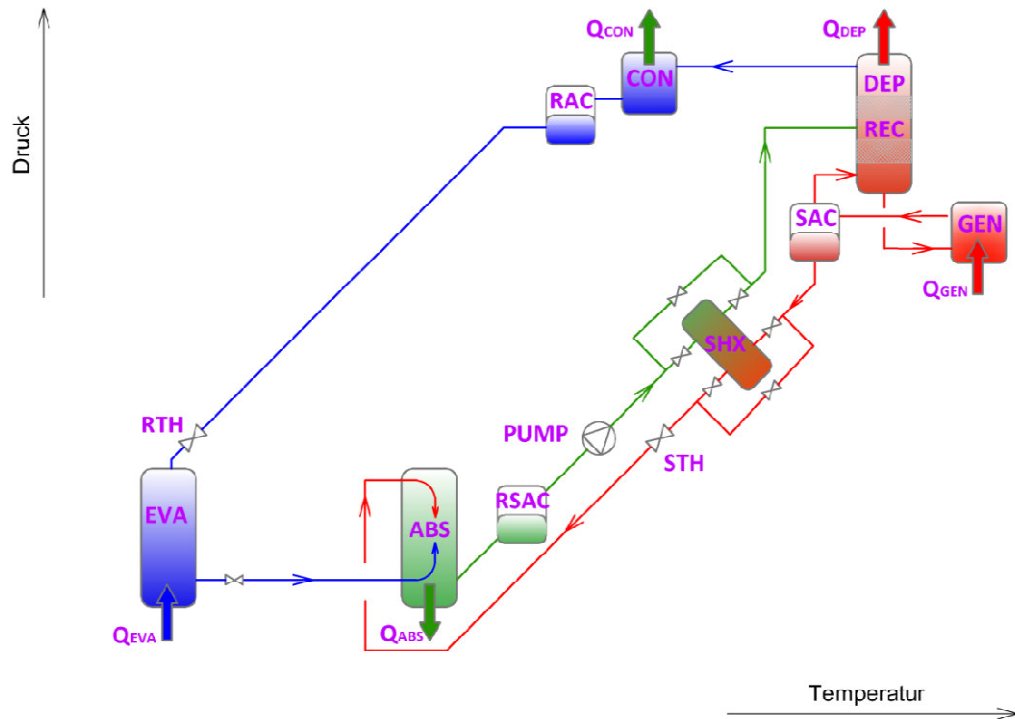


Abbildung 3-1: Prozessführung des AWP – Prüfstandes

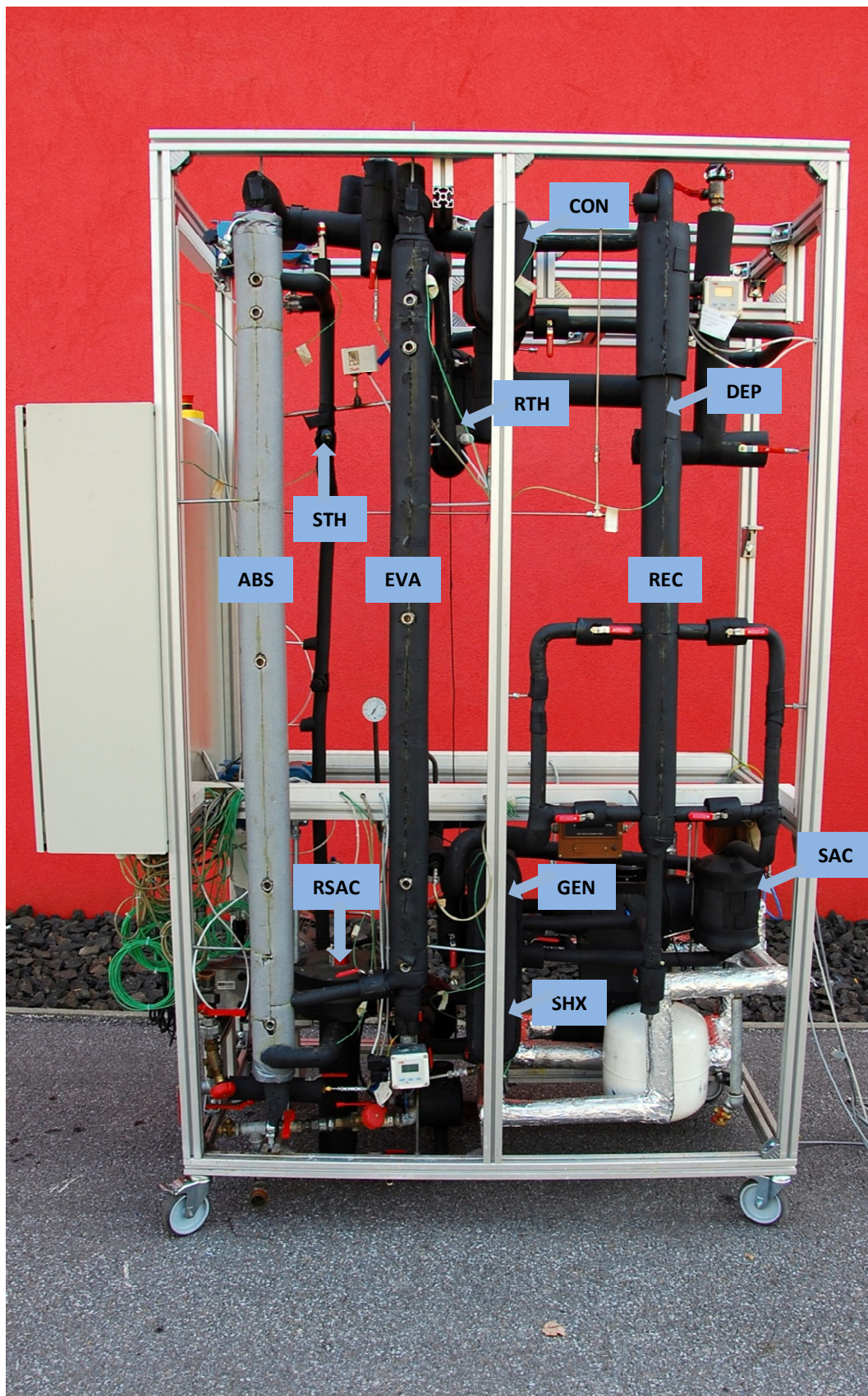


Abbildung 3-2: Foto des AWP – Prüfstandes

Abbildung 3-1 und Abbildung 3-2 zeigen das Schema des aufgebauten AWP-Prüfstands im Druck / Temperatur Diagramm, sowie ein Foto des Prüfstandes: Absorber (ABS), Austreiber (GEN), Behälter der reichen Lösung (RSAC), Kältemittelsammelbehälter (RAC), Kältemitteldrossel (RTH), Kondensator (CON), Lösungsmittelsammelbehälter (SAC), Lösungsmitteldrossel (STH), Lösungsmittelwärmetauscher (SHX) und Rektifikationskolonne (REC) mit Dephlegmator (DEP). Nachfolgend wird der Aufbau einzelner Komponenten erklärt.

3.1 Absorber (ABS)

Laut Niebergall (1981) gibt es zwei Möglichkeiten für die Durchführung des Absorptionsprozesses in der Kältetechnik. Bei einer Oberflächenabsorption streicht das Gas über die Oberfläche des Lösungsmittels und reichert es an. Die weitere Möglichkeit ist eine Blasenabsorption, in dem das Gas in Bläschen im Absorptionsmittel aufsteigt und diese anreichert. Für den Versuchstand wurde eine Oberflächenabsorption in der Ausführung eines Fallfilmabsorbers realisiert.

In Abbildung 3-3 ist der Aufbau des Fallfilmabsorbers dargestellt. Das Kühlwasser tritt von unten über ein Ø21,3 x 3,2 mm großes Rohr in den Absorber ein. Über mehrere Öffnungen gelangt es anschließend auf die Innenseite des Innenrohrs (Ø33,7 x 3,2 mm). Der durch diese beiden Rohre entstehende 1,8 m lange Ringspalt ermöglicht eine hohe Geschwindigkeit und einen guten Wärmeübergang. Weiters ist in diesem Ringspalt eine Wendel eingebaut, auf die später noch im Detail eingegangen wird. Das Innenrohr verjüngt sich nach dem Ringspalt auf Ø21,3 x 3 mm und das Kühlwasser tritt nach oben hin aus dem Absorber aus.

Die arme Lösung von der Lösungsmitteldrossel kommend tritt seitlich im oberen Bereich des Absorbers ein und fließt zwischen dem verjüngten Innenrohr und dem Verteilstück nach unten. Sie sammelt sich am Ende des Verteilstückes, das am Konus des Innenrohrs angebracht ist und tritt durch mehrere kleine gleichmäßig am Umfang verteilte Öffnungen (Abbildung 3-4) aus. Auf der Außenseite des Innenrohres fließt die arme Lösung als Fallfilm hinunter. Das vom Verdampfer kommende gasförmige Kältemittel strömt im unteren Bereich zwischen dem Außenrohr und dem

Innenrohr in den Absorber ein. Es steigt auf und es stellt sich ein Gegenstrom zwischen dem Lösungsmittel und dem Kältemitteldampf ein. Das Kältemittel wird an der Oberfläche des Fallfilms absorbiert und Lösungswärme wird frei, die über das Innenrohr an das Kühlwasser abgeführt wird. Die vom Fallfilm kommende nun reiche Lösung sammelt sich am Behälterboden und wird seitlich abgelassen.

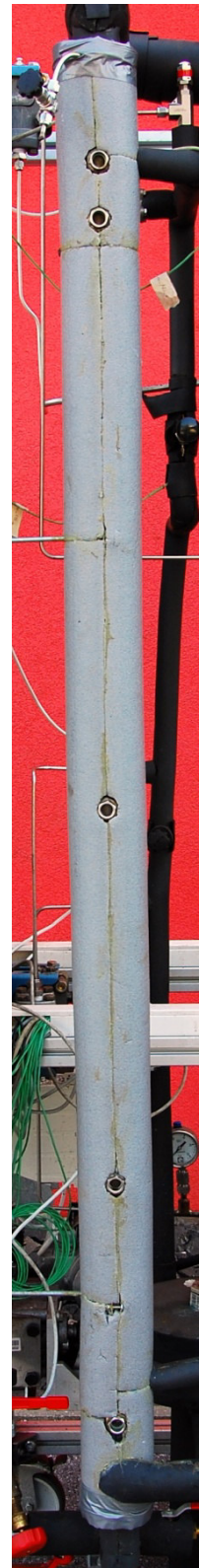
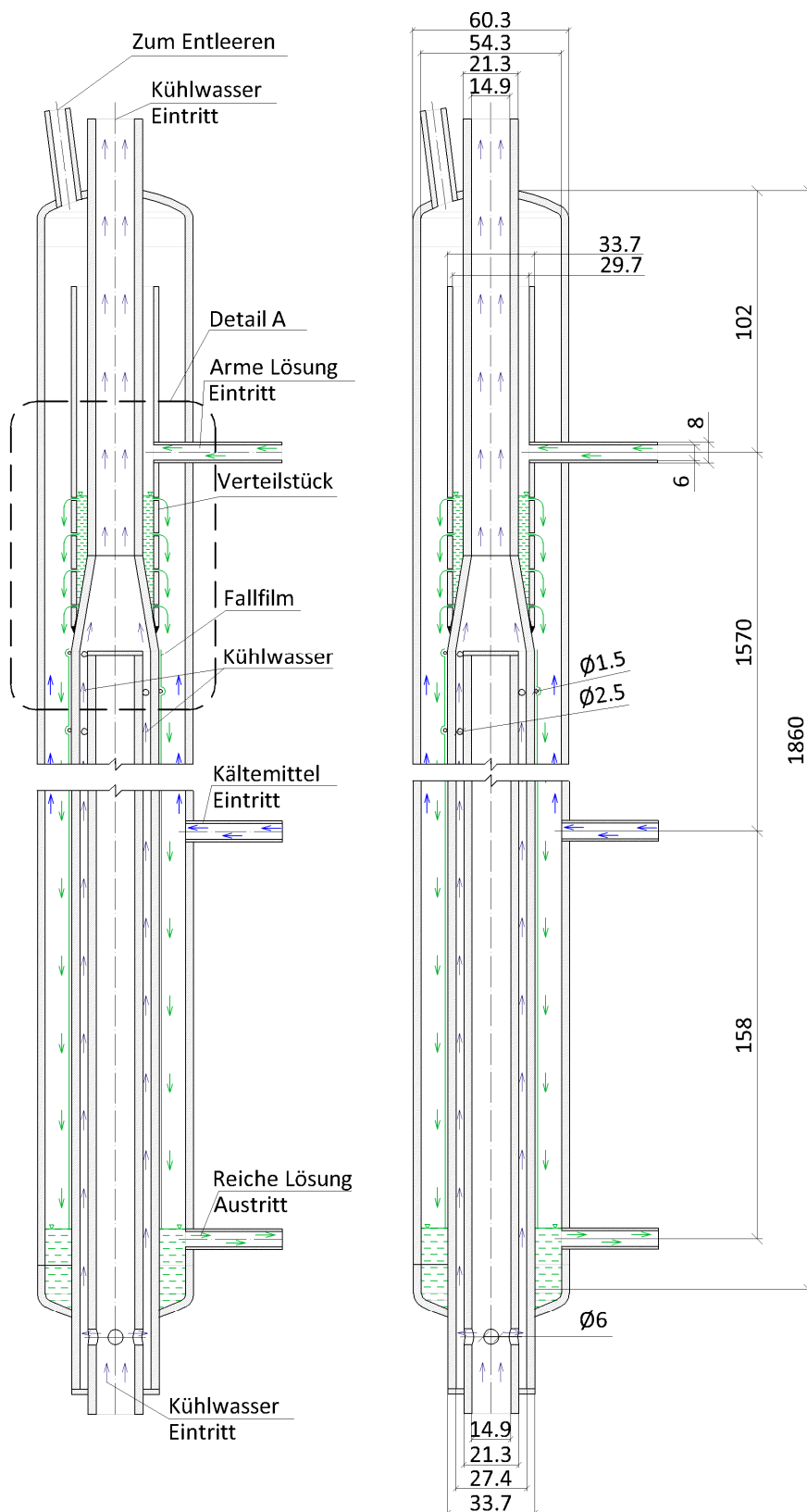


Abbildung 3-3: Ausführung des Absorbers

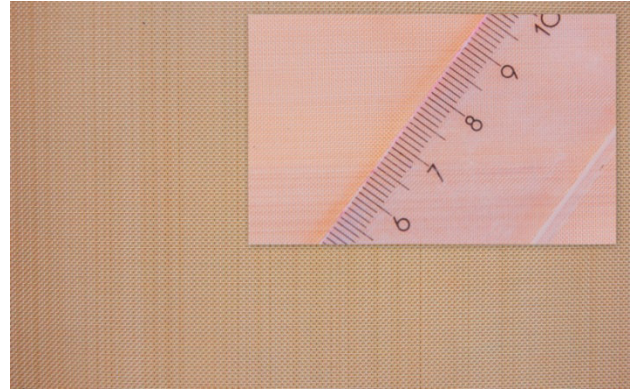
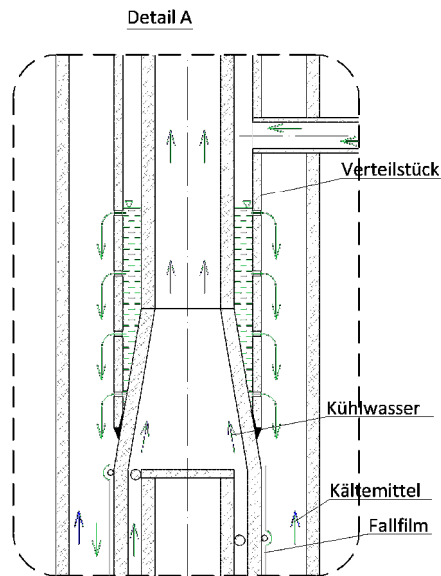


Abbildung 3-4: Verteilstück des Absorbers (links) und Gitterstruktur (rechts)

Umbau: Zur Erhöhung der Absorber-Leistung und Verbesserung der Fallfilm-Benetzung erfolgte eine Änderung der Konstruktion am Fallfilm und an der Kühlwasserseite des Absorbers. Der Drahtdurchmesser auf der Kühlwasserseite wurde von 2 mm auf 2,5 mm erhöht und die Wendelsteigung von 21° auf 16° reduziert. Der Fallfilm wurde durch das Anbringen einer Gitterstruktur verändert (Abbildung 3-4).

Dieses Quadratmaschengewebe aus Edelstahl besitzt einen Drahtdurchmesser von 0,1 mm und eine Maschenweite von 0,265 mm. Die Struktur soll für eine schnelle und gleichmäßige Benetzung am Rohr sorgen, um eine konstante und dünne Filmdicke zu erreichen, die einen guten Wärmeübergang ermöglicht. Zusätzlich sorgt die an das Rohr anliegende Gitterstruktur für eine größere Oberfläche und somit für eine weitere Verbesserung der Wärmeabfuhr der Lösung. Über der Kapillarstruktur wurde wieder eine Wendel mit dem Drahtdurchmesser von 1,5 mm und einer Steigung von 16° angebracht um die Verteilung der Lösung nochmals zu unterstützen.

Die Berechnung des Wärmeübergangs auf der Lösungsseite wurde in Anlehnung an Niebergall (1981) (vgl. Gl. 3-1) und auf der Kühlwasserseite laut VDI Wärmeatlas (2006) durchgeführt.

$$\alpha_{Fallfilm\ ABS} = K \cdot Re^{0.5} \cdot Pr^{0.15} \cdot H^{-0.065} \cdot \lambda$$

3-1

Die berechneten Kennwerte des Absorbers bei typischen Randbedingungen sind in Tabelle 3-1 zusammengefasst.

Der Vergleich der berechneten Absorber-Leistungen mit den Messwerten hat gezeigt (siehe Kapitel 4.4), dass die berechneten Absorber-Leistungen von ca. 1100 W während der Versuche erreicht wurden.

Tabelle 3-1: Kennwerte des Absorbers

Größe	Randbedingungen und berechnete Werte			Einheit
Fläche des Fallfilms	0,191			m ²
Kühlwasser-Durchfluss	220	220	220	kg·h ⁻¹
Niederdruck	4	4	3,5	bar
Kühlwasser-Eintrittstemperatur	32	32	23	°C
Kühlwasser-Austrittstemperatur	36,2	37,5	27,8	°C
Eintrittstemperatur der armen Lösung	45	60	57	°C
Austrittstemperatur der reichen Lösung	35	34	25	°C
NH ₃ -Massenkonzentration im Fallfilm	47	48	41	%
Durchfluss der Lösung im Fallfilm	11,3	6,7	4,6	kg·h ⁻¹
Logarithmische Temperaturdifferenz	5,3	8,2	9,5	K
Wärmeübergangskoeffizient auf der Kühlwasserseite	4383	4444	3957	W·(m ² ·K) ⁻¹
Wärmeübergangskoeffizient auf der Fallfilmseite	851	658	531	W·(m ² ·K) ⁻¹
UA-Wert des Absorbers	202	171	143	W·K⁻¹
Absorber-Leistung	1075	1405	1363	W

3.2 Verdampfer (EVA)

Die Verdampfung des Kältemittels erfolgt durch die Zufuhr von Wärme aus dem sogenannten Kaltwasser. Dies erfolgt bei Kälteanlagen über verschiedenste Bauformen von Wärmetauschern. Bei NH₃/H₂O AWP ist aber aufgrund der Existenz von geringen Anteilen an Wasser im Kältemittelkreislauf – trotz ausreichender Rektifikation – besonders auf die Ausführung des Verdampfers zu achten. Wichtig ist, dass keine Gefahr besteht, dass sich flüssiges Wasser im Verdampfer ansammelt. Das sich im Verdampfer befindliche Wasser würde einen Teil des Ammoniaks binden und einen hohen Temperaturgleit aufgrund der zeotropen Eigenschaft des NH₃/H₂O Gemisches verursachen. Dies wiederum kann zum Absinken des Niederdrucks und somit zu einer deutlichen Effizienz und Leistungseinbuße der Anlage führen.

Für den Versuchsstand wurde als Verdampfertyp ein Fallfilmverdampfer realisiert. Dieser ähnelt von der Bauweise stark dem Absorber. Eine Schnittansicht des Verdampfers ist in Abbildung 3-5 dargestellt. Die äußere Hülle bildet ein Rohr mit der Größe von Ø48,3 x 3mm. Der eigentliche Wärmeübergang findet an einem Rohr (Ø21,3 x 3mm) statt, dem sogenannten Innenrohr, an dem sich im inneren das Kaltwasser und außen der Kältemittelfallfilm befindet. Kaltwasser und Kältemittel strömen im Gegenstrom zueinander. Das Kaltwasser von unten nach oben, das Kältemittel von oben nach unten.

Das Kaltwasser tritt von unten in einem in das Innenrohr eingeschoben Rohr (Ø10,2 x 2 mm) in den Verdampfer ein. Es gelangt durch Bohrungen im eingeschobenen Rohr nach außen, auf die Innenseite des Innenrohrs, und strömt aufwärts. Das Kaltwasser gibt Wärme über das Innenrohr nach außen ab. Dieses in das Innenrohr eingeschobene Rohr hat weiters den Zweck, dass es den

Querschnitt im Innenrohr reduziert, die Geschwindigkeit des Kaltwassers erhöht und somit den Wärmeübergang verbessert. Zusätzlich ist im Ringspalt noch eine Wendel angebracht. Diese soll die Geschwindigkeit und somit die Turbulenz der Strömung erhöhen. Am Ende des Ringspaltes verjüngt sich das Innenrohr auf Ø10,2 x 2 mm und tritt nach oben aus dem Verdampfer wieder aus.

Das von der Kältemitteldrossel (RTH) kommende flüssige Kältemittel tritt waagrecht am oberen Ende des Verdampfers über ein Rohr (Ø10,2 x 2 mm) in das Verteilstück des Verdampfers ein und fließt durch die im Verteilstück angebrachten Bohrungen ab. Das Kältemittel fließt im Fallfilm an der Außenseite des Innenrohrs hinunter. An der Außenseite des Innenrohrs wurde noch zusätzlich eine Wendel (Ø1,5 mm, Wendelsteigung 35°) angebracht, um für eine verbesserte Benetzung des Kältemittels am Rohr zu sorgen. Das Kältemittel verdampft durch die Aufnahme der vom Kaltwasser abgegebenen Wärme und tritt unten aus dem Verdampfer aus. Ggf. kann auch ein geringer Anteil an Flüssigkeit (NH_3 / H_2O Lösung) unten aus dem Verdampfer abfließen.

Umbau: Die im Rahmen des Projektes „InnovAP“ (2011) durchgeführten experimentellen Untersuchungen haben gezeigt, dass die Kaltwasserseite der limitierende Faktor für den Wärmeübergang im Verdampfer ist. Dafür verantwortlich ist das für das Kaltwasser verwendete Ethylenglykol-Wasser Gemisch, das im Vergleich zu Wasser eine hohe Viskosität besitzt. Dies sorgt für eine kleine Reynoldszahl und teilweise für eine laminare Strömung im Ringspalt. Deshalb wurde die Steigung der Wendel von 35° auf 20° reduziert, um eine höhere Strömungsgeschwindigkeit zu erreichen und der Drahtdurchmesser der Wendel von 2,5 mm auf 3 mm erhöht, um die Leckagen zwischen Innenrohr und Wendel zu minimieren.

Zur Evaluierung des Wärmeübergangs im Verdampfer wurden die UA-Werte und die Verdampfer-Leistungen berechnet. Der Wärmeübergangskoeffizient auf der Kältemittelseite wurde laut Niederhauser und Trepp (1994) (vgl. Gl. 3-2) und auf der Kaltwasserseite laut VDI Wärmeatlas (2006) berechnet.

$$\alpha_{falling\ film\ EVA} = \frac{Nu \cdot \lambda}{\left(\frac{v^2}{g}\right)^{\frac{1}{3}}} \quad 3-2$$

Die berechneten Kennwerte des Verdampfers sind in Tabelle 3-2 dargestellt. Die berechneten UA-Werte betragen bis zu $105\ W \cdot K^{-1}$ und die Verdampfer-Leistungen bis ca. 950 W.

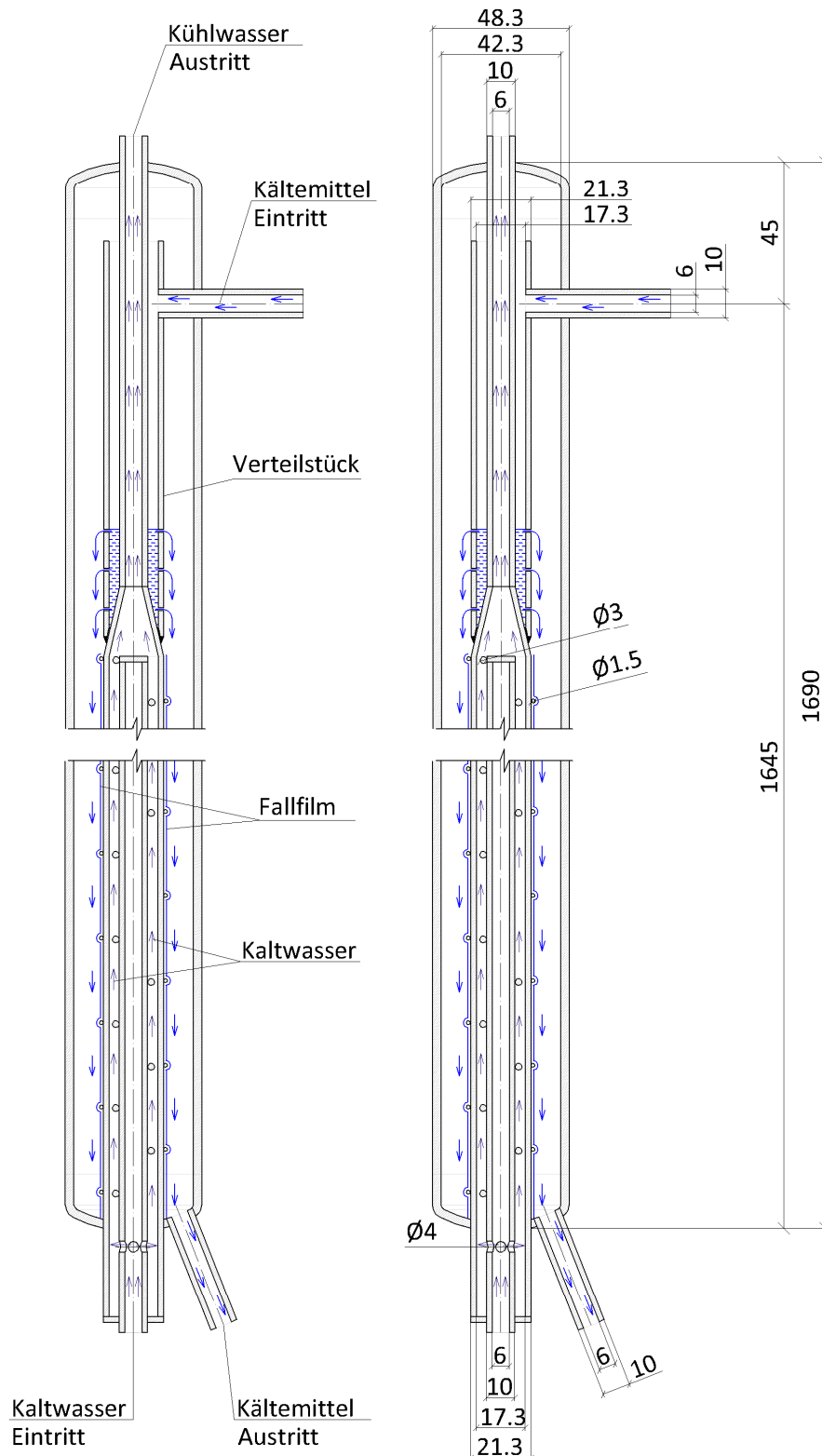


Abbildung 3-5: Ausführung des Verdampfers

Tabelle 3-2: Kennwerte des Verdampfers

Größe	Randbedingungen und berechnete Werte			Einheit
Fläche des Fallfilms	0,100			m ²
Kaltwasser-Durchfluss	290			kg·h ⁻¹
Niederdruck	3,5	4,0	4,5	bar
Kaltwasser-Eintrittstemperatur	6,0	6,0	6,0	°C
Kaltwasser-Austrittstemperatur	2,5	3,5	4,6	°C
Kältemittel-Eintrittstemperatur	-5,3	-1,8	1,6	°C
Kältemittel-Austrittstemperatur	-1,3	2,2	5,6	°C
Logarithmische Temperaturdifferenz	9,4	6,5	3,6	K
Kältemittel-Durchfluss	3	1.5	1	kg·h ⁻¹
Wärmeübergangskoeffizient auf der Kaltwasserseite	1530	1547	1564	W·(m ² ·K) ⁻¹
Wärmeübergangskoeffizient auf der Fallfilmseite	6287	7669	8685	W·(m ² ·K) ⁻¹
Verdampfer UA-Wert	99	103	105	W·K⁻¹
Verdampfer-Leistung	935	667	382	W

3.3 Rektifikationskolonne (REC)

Die Rektifikationskolonne hat die Aufgabe den im Austreiber ausgetriebenen Kältemitteldampf soweit wie möglich vom Wasser zu befreien, um ein möglichst reines Kältemittel zu erhalten. Dabei strömen in der Rektifikationskolonne der aufsteigende Dampf und das Kondensat im Gegenstrom zueinander. Zu diesem Gegenstrom kommt es durch eine teilweise Kondensation des Dampfes im Dephlegmator. Für einen günstigen Stoff- und Wärmeaustausch der im Gegenstrom fließenden Stoffe sorgen Füllkörperkolonnen. Diese sollen eine große Oberfläche zwischen den beiden Phasen schaffen.

Ausgeführt wurde die Füllkörperkolonne und der durch Kühlwasser gekühlte Dephlegmator in einem Rohr dessen Maße Ø 48,3 x 2,8 mm betragen (Abbildung 3-7). In diesem Rohr sind Abtriebsteil und Verstärkerteil mit einer Höhe von jeweils 30 cm eingesetzt. Als Füllkörper dienen sogenannte Metall-Raschig-Ringe mit den Dimensionen von 6,0 x 3,0 mm (Abbildung 3-6). Diese werden mit zwei Siebböden im Rohr gehalten. Bei der Ausführung der Siebböden wurde darauf geachtet, dass diese den Rohrquerschnitt so wenig wie möglich versperren, sodass die Gefahr der Flutung der Siebböden gesenkt wird. Der Dephlegmator ist als Rohrwendel oberhalb der beiden Kolonnen angebracht. Er wird vom Kühlwasser (kommend vom Kondensator) durchströmt und erzeugt den Rücklauf in den Füllkörperkolonnen.

Die Rektifikationskolonne kann im Betrieb mit zwei unterschiedlichen Schaltungsvarianten betrieben werden. Die reiche Lösung (kommend vom Austreiber) und der ausgetriebene Dampf

(kommend vom Lösungsmittelbehälter), können durch Umschalten mehrerer Kugelhähne entweder oberhalb oder unterhalb des Abtriebsteiles eingebracht werden (vgl. Abbildung 3-7 und Abbildung 3-11). Je nach Schaltungsvariante ist der Abtriebsteil der Rektifikationskolonne in Betrieb oder nicht. Wenn die reiche Lösung unterhalb und der Dampf oberhalb des Abtriebsteiles eingeleitet werden, findet im Abtriebsteil keine Wärme- und Stoffübertragungsvorgänge statt. Diese Schaltungsvariante wird verwendet, wenn bei niedrigen Austreibertemperaturen bereits eine Füllkörperkolonne eine ausreichend hohe Reinheit des Kältemittels am Austritt erzielt. Wenn die reiche Lösung oberhalb und der Dampf unterhalb des Abtriebsteiles eingeleitet werden, so nimmt die reiche Lösung bereits am Rektifikationsprozess teil; der Abtriebsteil ist aktiv. Diese Schaltungsvariante wird verwendet, wenn sich aufgrund hoher Austreibertemperaturen große Wasseranteile im Dampf befinden und deshalb beide Füllkörperkolonnen benötigt werden. Oberhalb des Dephlegmators ist ein Tropfenabscheider angebracht, der eventuell durch die Strömung mitgerissene wasserhaltige Flüssigkeitsteilchen zur Rektifikationskolonne rückführen soll. Ausgeführt wurde der Abscheider mit einer aufgewickelten Maschenstruktur.

Umbau: Da im Vorprojekt Aufgrund NaOH im Verdampfer auskristallisierte, bestand der Verdacht, dass der Abscheidegrad des Tropfenabscheiders zu gering ist. Deshalb wurde im Rahmen dieses Projektes ein neuer im Durchmesser größerer und längerer Tropfenabscheider installiert.

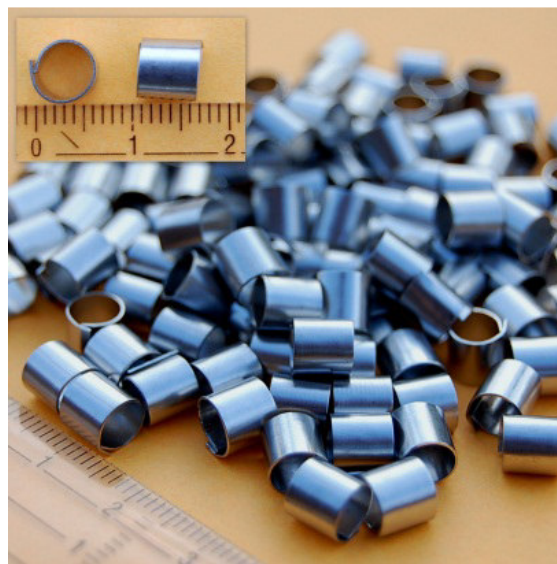


Abbildung 3-6: Metall-Raschig-Ringe der Rektifikationskolonne

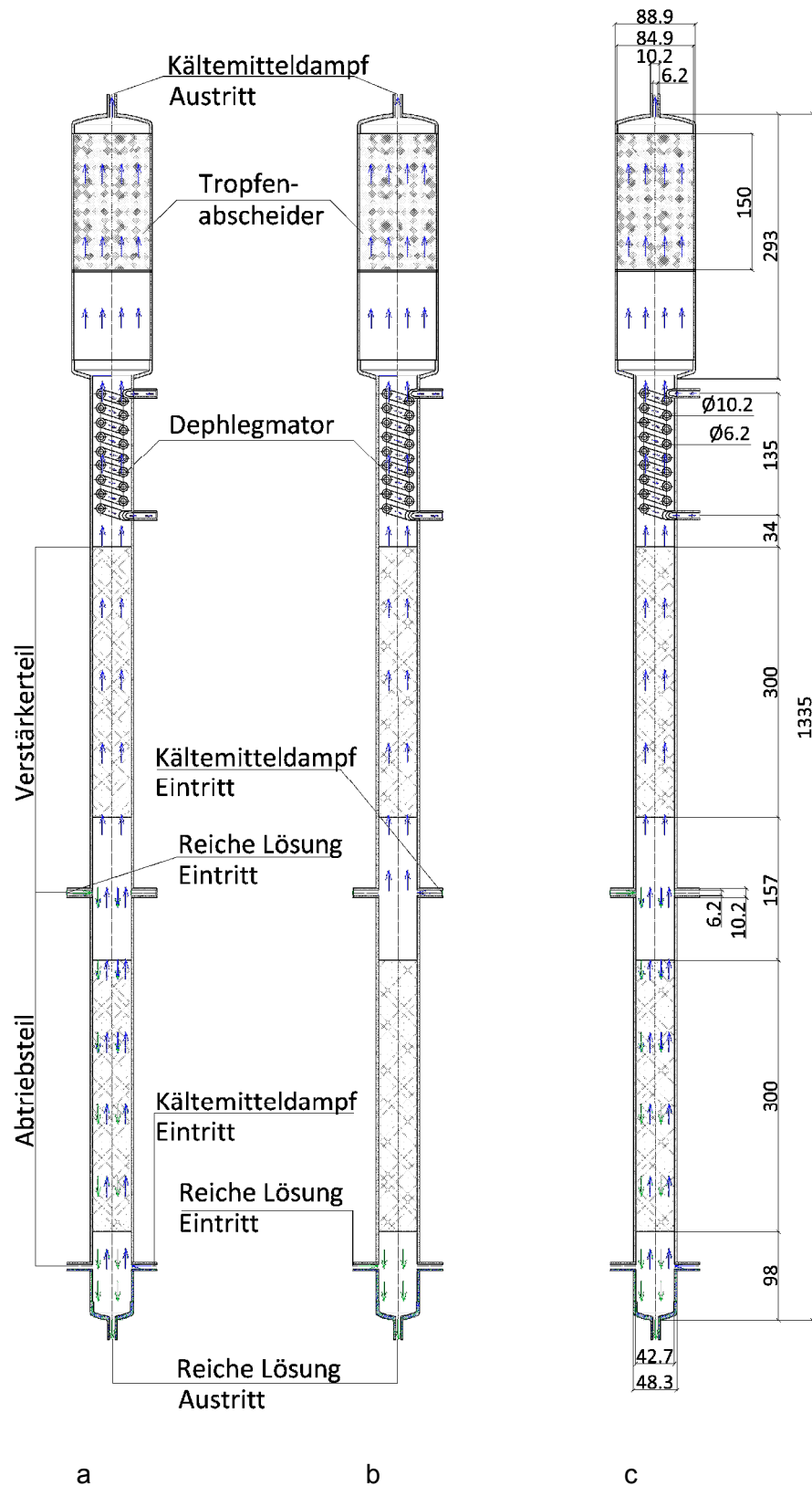


Abbildung 3-7: Ausführung der Rektifikationskolonne: a – Betrieb mit dem Abtriebsteil; b – Betrieb ohne den Abtriebsteil; c – Abmessungen der Rektifikationskolonne

3.4 Weitere Komponente

Neben Absorber, Verdampfer und Rektifikationskolonne, kommen noch zusätzliche Komponente zum Einsatz: Kondensator, Austreiber, Lösungsmittelwärmetauscher, Lösungsmittelpumpe, Kältemittelsammelbehälter, Lösungsmittelsammelbehälter, Kältemitteldrossel und Lösungsmitteldrossel.

Kondensator (CON)

Im Kondensator findet die Kondensation des Kältemittels durch die Wärmeabgabe an das Kühlwasser statt. Der Kältemitteldampf strömt von oben in den Wärmetauscher ein, kondensiert und strömt weiter in den Kältemittelsammelbehälter. Das Kühlwasser durchströmt den Kondensator von unten nach oben im Gegenstrom zum Kältemittel. Es kommt dafür ein Plattenwärmetauscher Typ Alfa Nova 14-20H zum Einsatz, dieser besteht aus 20 Platten und einer Wärmetauscherfläche von $0,3 \text{ m}^2$.

Austreiber (GEN)

Der Austreiber (vgl. Abbildung 3-11) hat die Aufgabe, der von der Rektifikationskolonne kommenden reichen Lösung Wärme zuzuführen und somit eine teilweise Verdampfung zu erzielen. Es entsteht also ein Zweiphasengemisch aus einem an Kältemittel reichen Dampf und aus einer an Kältemittel armen Flüssigphase. Die reiche Lösung durchfließt den Wärmetauscher aufgrund der teilweisen Verdampfung von unten nach oben. Die Zufuhr der Wärme erfolgt über das Heizwasser das im Gegenstrom zur Lösung fließt. Es wird ein Plattenwärmetauscher von Typ Alfa Nova 14-28H eingesetzt. Dieser besitzt 28 Platten und eine Wärmetauscherfläche von $0,4 \text{ m}^2$.

Lösungsmittelwärmetauscher (SHX)

Der Lösungsmittelwärmetauscher hat die Aufgabe Wärme der höher temperierten armen Lösung auf die kältere reiche Lösung zu übertragen. Als Lösungsmittelwärmetauscher kommt der gleiche Wärmetauschertyp wie im Austreiber zum Einsatz (Alfa Nova 14-28H). Dieser wird auch als Gegenstromwärmetauscher betrieben. Die arme Lösung strömt von oben nach unten, die reiche Lösung von unten nach oben durch den Wärmetauscher.

Lösungsmittelpumpe (PUMP)

Die Lösungsmittelpumpe hat die Aufgabe, das Lösungsmittel vom Niederdruck- auf das Hochdruckniveau zu bringen. Für den Versuchsstand wurde eine Kolben-Membranpumpe angeschafft. Der „Kolben“ treibt durch seine Vor- und Rückwärtsbewegung das Öl an und sorgt somit für eine Auslenkung der Membran. Auf der Lösungsseite kommt es durch die Bewegung der Membran zu einem Ansaug- und einem Pumpvorgang. Die Rückschlagventile an Ein- und Auslass stellen einen Lösungsmittelfluss in nur eine Richtung sicher. In Abbildung 3-8 ist das Funktionsprinzip der Pumpe schematisch abgebildet.

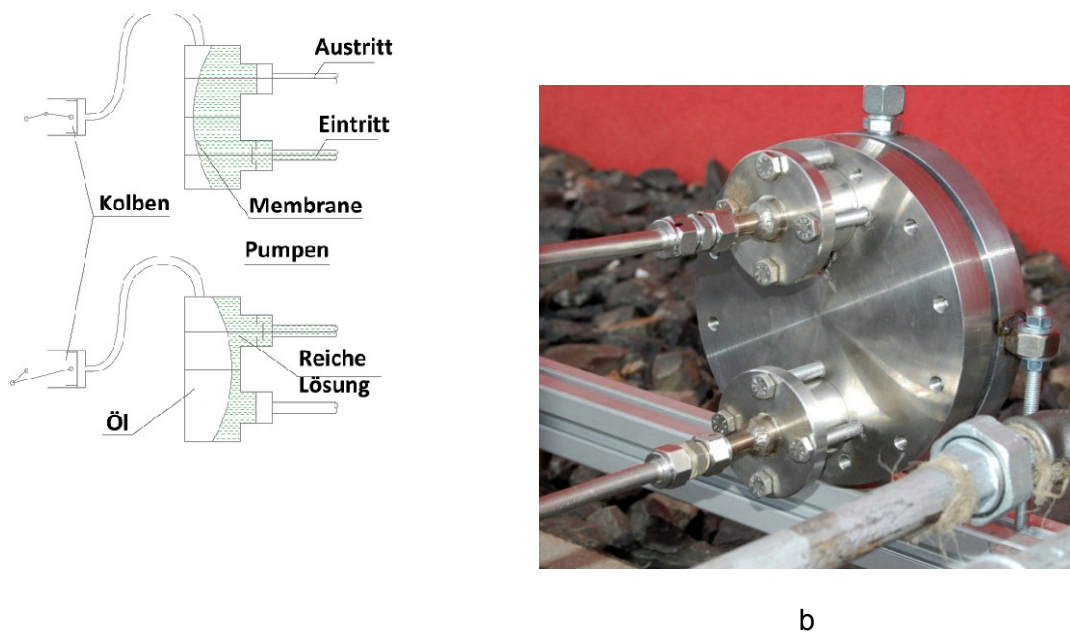


Abbildung 3-8: Lösungsmittelpumpe: a – Arbeitsprinzip der Membranpumpe; b – Foto der verwendeten Membranpumpe

Als Membran fungiert eine Scheibe aus Teflon, die zwischen der Ölseite und Lösungsmittelseite eingespannt ist und zusätzlich für die Abdichtung sorgt (Abbildung 3-9a).

Die Membran ermöglicht einen Pumpbetrieb, ohne dass das Arbeitsmedium mit dem Antrieb der Pumpe in Kontakt tritt. Weiters erfüllt sie die Anforderung, dass ein leakagefreier Betrieb, der bei NH_3 / H_2O Absorptionskältemaschinen unabdingbar ist, gewährleistet ist. Auch die sonst bei anderen Pumpenbauarten gegebenen Verunreinigungen durch Öl kann durch diese Bauweise verhindert werden.

Die Leistungsänderung der Pumpe erfolgt durch eine Drehzahlregelung des Kolbenantriebes mittels Frequenzumrichter. Der Volumenstrom kann somit unabhängig vom Druckverhältnis eingestellt werden. Auf der Lösungsseite der Membran muss für die volle Ausnützung des Hubvolumens der Membran ein Mindestdruck vorhanden sein, damit die Membran beim Ansaugvorgang vollständig ausgelenkt wird. Dieser beträgt für die verwendete Pumpe aus Erfahrungen im Betrieb des Versuchstandes in etwa 3 bar. Diese Tatsache beschränkt somit den minimalen Niederdruck der Anlage. Ein Niederdruck von 3 bar bedeutet, dass das Temperaturniveau im Verdampfer nicht unter -9°C gesenkt werden kann.

Im Betrieb traten Probleme mit der Teflonmembran auf. Zuerst wurden Teflonscheiben mit einer Dicke von 1 mm als Membran verwendet. Die Montage der Scheibe erfolgte mit einem Anzugsdrehmoment der Befestigungsschrauben von 30 Nm. Während des Betriebes kam es öfters zu einem plötzlichen Abfall des Förderstromes der Pumpe, wenn der Niederdruck des Prozesses unter ca. 3,5 bar absank. Es wird vermutet, dass sich die Membran, bedingt durch den niedrigen Druck, nicht mehr in Richtung der Ölseite auslenkte. Dieser Effekt wurde durch eine an manchen

Membranen aufgetretene Faltenbildung (vgl. Abbildung 3-9) unterstützt. Die Falten erschweren die Auslenkung der Membran und vermindern das Hubvolumen. Letztendlich wurde eine Teflonscheibe mit einer Dicke von 0,5 mm eingebaut und die Schrauben mit einem Drehmoment von 25 Nm montiert und diese nach einem Betriebstag nochmals mit 35 Nm nachgezogen. In dieser Konfiguration reduzierten sich die Pumpenausfälle merklich.

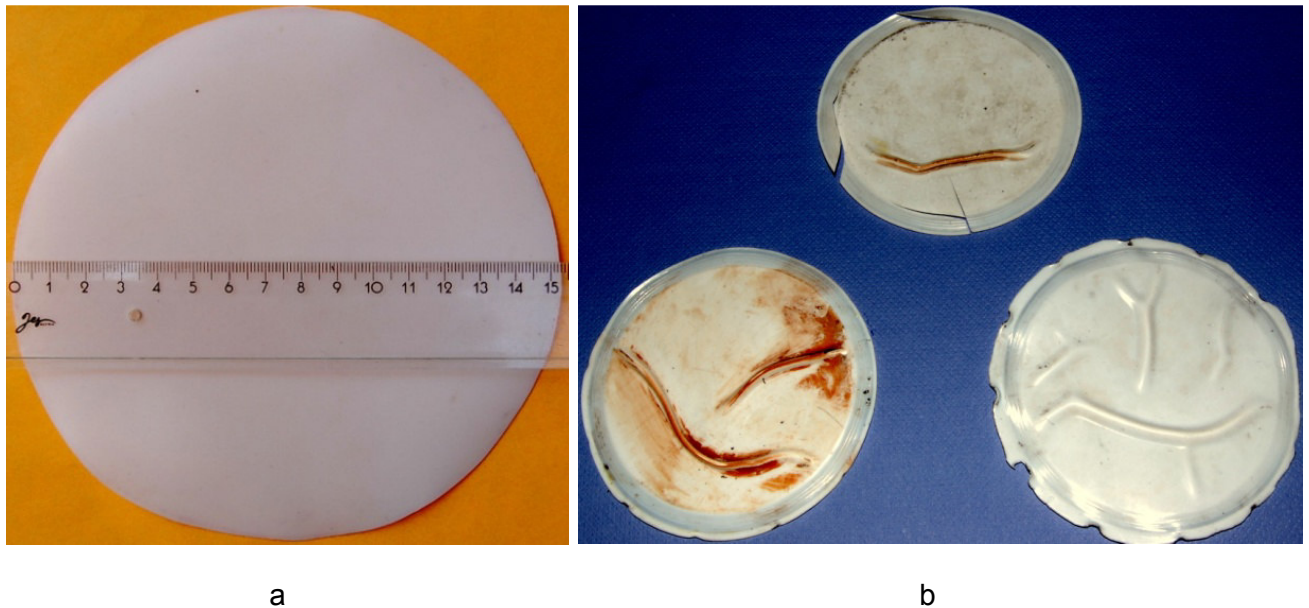


Abbildung 3-9: Teflonmembran der Lösungsmittelpumpe: a – Teflonmembran vor dem Betrieb; b – Faltenbildung

Kältemittel- (RAC) und Lösungsmittelsammelbehälter (SAC)

Der Kältemittelsammelbehälter (vgl. Abbildung 3-10a) am Versuchsstand ist als Hochdrucksammelbehälter ausgeführt und wurde zwischen der Kältemitteldrossel und dem Kondensator angebracht. Deshalb kommt es im Kältemittelkreislauf zu (nahezu) keiner Unterkühlung im Kondensator.

Der Lösungsmittelsammelbehälter (vgl. Abbildung 3-10b) wird vom Austreiber „gespeist“ und stellt einen Dampf-Flüssigkeitsabscheider dar. Dieser gibt die an Ammoniak arme flüssige Lösung Richtung Lösungsmittelwärmetauscher und das dampfförmige Gemisch aus Ammoniak und Wasser an die Rektifikationskolonne ab.

Beide Behälter haben ein Volumen von 1,5 l und besitzen eine Tauchhülse in der ein Pt100 Temperaturmessfühler angebracht werden kann.

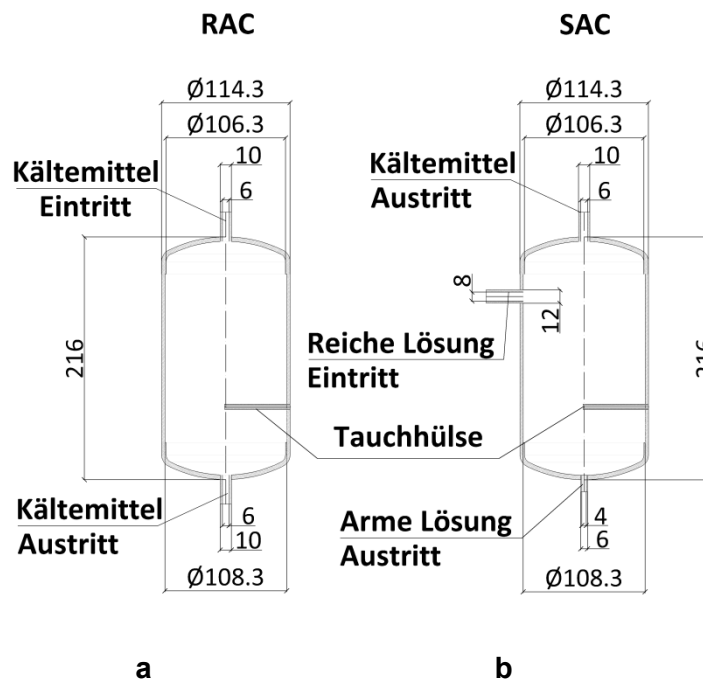


Abbildung 3-10: Konstruktion Kältemittelsammelbehälter (a) und Lösungsmittelsammelbehälter (b)

Kältemittel- (RTH) und Lösungsmitteldrossel (STH)

Die Kältemitteldrossel bringt flüssiges Kältemittel aus dem Kältemittelsammelbehälter in einen zweiphasigen Zustand auf Niederdruckniveau, um es anschließend dem Verdampfer zuzuführen. Das Druckverhältnis und somit auch die Temperaturdifferenz zwischen Kondensator und Verdampfer kann durch die Verstellung des Ventils geregelt werden. Im Versuchstand eingebaut ist ein elektronisch gesteuertes Expansionsventil der Firma Danfoss (Typ AKVA 10-1). Die Regelung des Ventils erfolgt nach dem Arbeitsprinzip der Pulsbreitenmodulation mit einer Periodendauer von 6 Sekunden. Die Drossel besitzt einen Regelbereich von 10 - 100%. Trotz der Auswahl des kleinstmöglichen - für Ammoniak geeigneten - Expansionsventils, ist dessen Durchflusskoeffizient zu groß. Aus diesem Grund wurde ein manuell regulierbares Nadelventil der Firma Swagelok (Typ SS-1RS6MM) nach der Kältemitteldrossel in Serie geschaltet (vgl. Abbildung 3-11). Diese zusätzliche Drosselung des Kältemittels ermöglicht einen günstigeren Regelbereich des sonst überdimensionierten Expansionsventils. Die Lösungsmitteldrossel sitzt zwischen dem Lösungsmittelwärmetauscher (SHX) und dem Absorber (ABS) und bringt die arme Lösung auf das Niederdruckniveau. Im Einsatz ist ein Dosierventil der Fa. Swagelok (Typ SS-31RS6MM), das sich manuell einstellen lässt.

3.5 Wärmequellen und Wärmesenken

Für den Antrieb einer Absorptionswärmepumpe sind Wärmequellen/senken auf verschiedenen Temperaturniveaus notwendig. Man benötigt zwei Wärmequellen, das sogenannte Heißwasser und Kaltwasser und eine Wärmesenke, das sogenannte Kühlwasser.

Heißwasserquelle

Für das Heißwasser, das den Austreiber mit Wärme auf dem Hochtemperaturniveau versorgt, wurde eigens ein Heißwasserkreis aufgebaut. Als Arbeitsmedium wird entsalztes Wasser eingesetzt. Dieses wird aufgrund der benötigten Antriebstemperaturen von bis zu 170°C unter Überdruck (8,5 bar) gesetzt, um ein Verdampfen zu verhindern. Für die Zirkulation im Kreislauf sorgt eine Kreislumpumpe mit einem durch ein Strangulierventil regelbaren Bypass, der die Pumpe auch bei geringen Volumenströmen mit einem ausreichenden Volumenstrom versorgt. Für das Aufwärmen des Heißwassers ist ein Elektroheizstab zuständig, der eine maximale Leistung von 3500 W besitzt. Der Massenstrom des zirkulierenden Wassers wird über ein Strangulierventil geregelt.

Kaltwasserquelle

Die Versorgung des Verdampfers mit niedertemperierter Wärme wird über eine mobile Wärmequelle sichergestellt. Diese fördert das Kaltwasser durch den Verdampfer und erhitzt es über einen Elektroheizstab auf eine gewünschte Temperatur. Um den Abkühlvorgang bei der Inbetriebnahme zu beschleunigen bzw. die Versorgung mit konstant temperiertem Kaltwasser bei einem Leistungsabfall des Verdampfers sicherzustellen, wird das Kaltwasser in der Mobilen Wärmequellenanlage über einen Wärmetauscher – der von einer Kälteanlage gespeist wird – gekühlt. Da sich der Betrieb des Verdampfers und somit das Temperaturniveau des Kaltwassers teilweise unter dem Gefrierpunkt von Wasser befindet, wird als kältebeständige Flüssigkeit ein Gemisch aus 43 Vol.-% Glysantin und 57 Vol.-% Wasser für den Kaltwasserkreislauf verwendet. Glysantin wiederum besteht aus den Bestandteilen Monoethylenglykol und Wasser. Der gewünschte Kaltwassermassenstrom kann über ein am Versuchstand angebrachtes Strangulierventil eingestellt werden.

Kühlwassersenkung:

Die Abfuhr der Wärme von Absorber, Kondensator und Dephlegmator durch das Kühlwasser erfolgt über die zentrale Rückkühlanlage des Instituts.

3.6 Mess- und Regeltechnik

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit der Erfassung von Zustandsgrößen am Prüfstand und dessen Regelung. Für diese Messgrößen sind verschiedenste Messwertaufnehmer am Prüfstand installiert. Auf deren Ausführung, Einbau und über die Kalibrierung einiger Messwertaufnehmer wird in diesem Kapitel eingegangen. Es wird auch die Regelung des Prüfstandes sowie die verschiedenen Regelparameter für die Absorptionswärmepumpe und deren „Handhabung“ im späteren Betrieb beschrieben. Das Schaltbild des Versuchstandes und die an ihm aufgenommenen Messgrößen sind in Abbildung 3-11 dargestellt. Die Bezeichnungen der einzelnen Messwerte in Abbildung 3-11 werden in den darauf folgenden Kapitel weiter verwendet.

3.6.1 Temperaturmessung

Die Erfassung der Temperaturen während des Betriebes erfolgt über Thermoelemente und Pt100 Sensoren. Die Thermoelemente messen die Temperaturen der Lösungen und des Kältemittels des Absorptionswärmepumpenprozesses. Dies erfolgt über Anlegefühler an der Außenseite der Rohre. Die Thermoelemente liegen unterstützt mit einer Wärmeleitpaste und einem 1 mm -Draht umwickelt an der Oberfläche der Rohre an. Das heißt, die Messwerte der Thermoelemente weichen von der tatsächlichen Temperatur des strömenden Fluids etwas ab. Diese Abweichung ist aber aufgrund der geringen Schichtdicke und der hohen Wärmeleitzahl des Edelstahlrohres gegenüber der angebrachten Wärmedämmung als gering zu betrachten.

Die Pt100-Temperaturfühler erfassen die Temperaturen der Wärmequellen und Wärmesenken und in den beiden Sammelbehältern (RAC und SAC). Sie sind jeweils unmittelbar vor dem Eintritt oder nach dem Austritt einer Komponente zentral entlang der Strömung im Rohr angeordnet. Dies sorgt für eine ausreichend genaue Erfassung der Temperaturänderungen in den Komponenten, an denen in der Folge mit Hilfe der Volumenströme die Wärmemengen und schließlich auch die COP-Werte der Anlage berechnet werden. In den Sammelbehältern stecken die Pt100 - Elemente in darin angebrachten Tauchhülsen.

Die Kalibrierung der Temperaturfühler erfolgte entsprechend dem Einsatz-Temperaturbereich, in einem temperierbaren Flüssigkeitsbad. Aufgrund des Temperaturbereichs von -20 bis 160°C zur Kalibrierung der Temperaturfühler kamen als Badflüssigkeiten Isopropanol, Wasser und Thermoöl zum Einsatz. Die absolute Abweichung von der gemessenen Referenztemperatur (gemessen mit einem Tischgerät Serie T900 der Firma Dostmann Electronic) wurde durch eine Anpassung der hinterlegten Ausgleichsgeraden minimiert. Bei den darauf folgenden Kontrollmessungen wurde bei den Thermoelementen eine maximale Abweichung von $\pm 0,21$ K ermittelt. Mit den Pt100 Temperaturfühler konnte eine höhere Messgenauigkeit erzielt werden; die Abweichung betrug bei den Kontrollmessungen maximal $\pm 0,05$ K und die Standardabweichung 0,02 K.

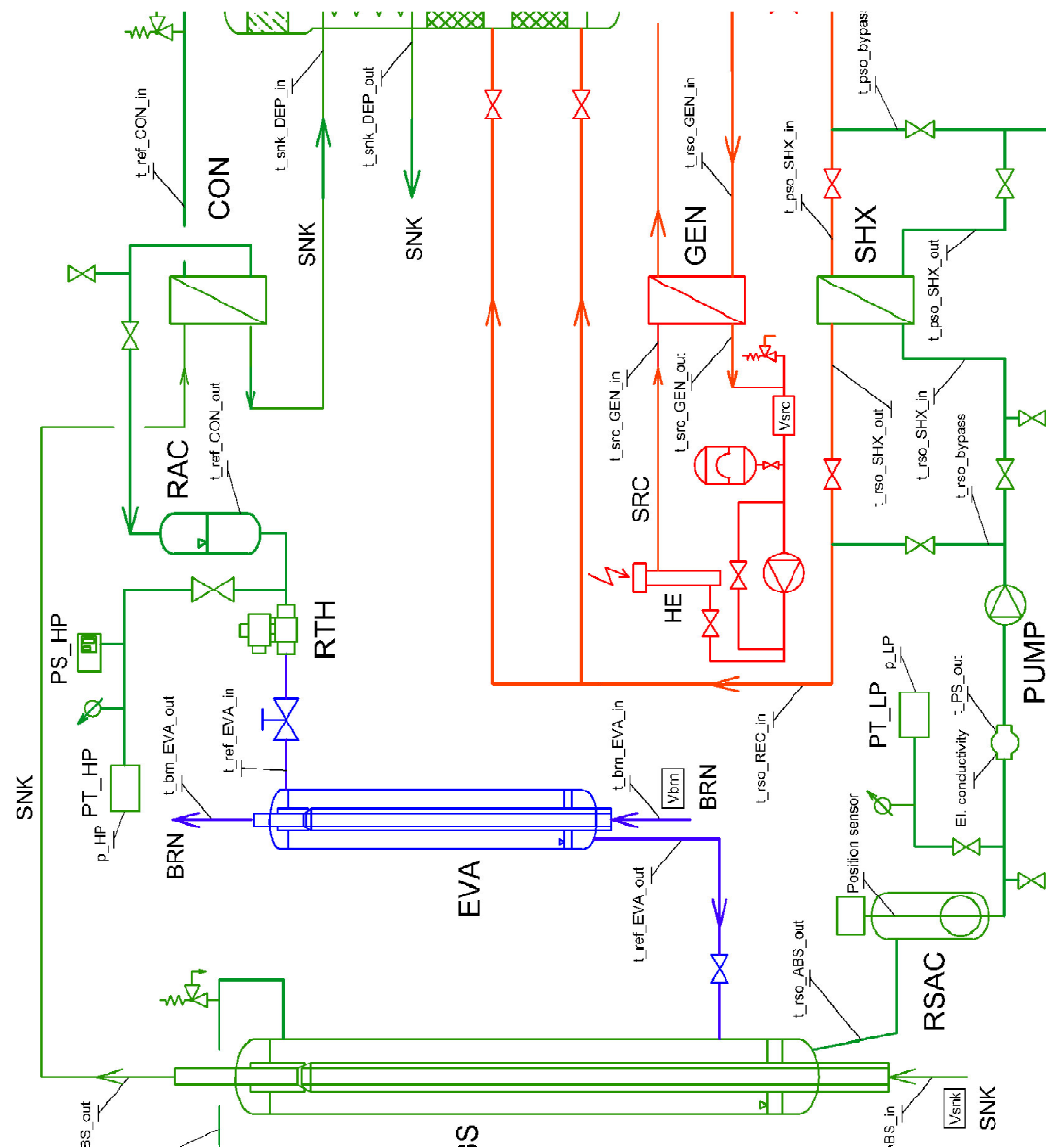


Abbildung 3-11: Schaltbild des Prüfstandes

3.6.2 Druckmessung

Die Druckmessungen erfolgen mit Drucktransmitter der Serie „Alphaline“ der Firma Rosemount. Über die Drucktransmitter für Absolutdrücke werden der Hochdruck vor der Kältemitteldrossel und der Niederdruck vor der Lösungsmittelpumpe erfasst.

Der Niederdruck- und Hochdrucktransmitter wurde mit dem Kalibriermessgerät Digistan 4422 der Firma Burster kalibriert. Der Niederdruckaufnehmer in einem Absolutdruckbereich von 1 - 15 bar, der Hochdruckaufnehmer von 1 - 30 bar Absolutdruck. Bei zwei Kontrollmessungen konnte bei beiden Messgeräten eine absolute Abweichung von maximal 36 mbar und eine Standardabweichung von 15,7 mbar vom Referenzgerät festgestellt werden.

3.6.3 Durchflussmessung

Für die Ermittlung der Volumenströme bzw. Massenströme der Wärmequellen und Wärmesenken sind Durchflussmessgeräte im Einsatz. Die Messung dieser Ströme ist ein wesentlicher Bestandteil zur Berechnung der Wärmebilanzen und Kennzahlen. Im Heißwasserkreis ist ein Coriolismassenstromgerät der Firma Micro Motion eingebaut, im Kaltwasser- und Kühlwasserkreislauf erfolgt eine Messung des Volumenstroms mittels zwei Geräten des Modells „Miniflow“ der Firma ABB, deren Messprinzip auf der magnetischen Induktion beruht. Kalibriert wurden diese Messgeräte über einen mit einer Pumpe erzeugten Wasserdurchfluss, dessen Durchflussmenge über einen bestimmten Zeitraum abgewogen wurde. Die Abweichungen der Messgeräte wurden wiederum durch eine angepasste Ausgleichsgerade korrigiert. Bei Kontrollmessungen mit derselben Methodik wie bei der Kalibrierung, konnten maximale relative Messabweichungen von +/-1 % festgestellt werden.

3.6.4 Sonstige Messwertaufnehmer

Unmittelbar vor der Lösungsmittelpumpe ist ein Behälter angebracht, indem der Füllstand der reichen Lösung gemessen wird. Dies erfolgt über ein Wegmesssystem der Firma Temposonics (G – Serie) mithilfe eines Ringmagneten. An diesem ist ein Schwimmer angebracht der sich mit dem Pegel des Füllstandsbehälters mitbewegt. Die Kontrolle des Flüssigkeitspegels soll ein Ansaugen von gasförmiger Lösung durch die Pumpe verhindern.

Zwischen dem Füllstandsbehälter und der Lösungsmittelpumpe wurde ein Leifähigkeitsmessgerät der Firma Endress+Hauser (Indumax H CLS54) mit integriertem Pt1000-Messfühler installiert. Durch die Messung der Leitfähigkeit und der Temperatur sollte die NaOH -Konzentration der reichen Lösung bestimmt werden (siehe Anhang 8.3).

3.6.5 Regelung des Prozesses

Je nach Einsatzgebiet einer Absorptionswärmepumpe für den Heiz- oder Kühlbetrieb sind dem Prozess gewisse Randbedingungen vorgegeben. Zu diesen gehören vor allem die Temperaturniveaus der bereitgestellten Wärmequellen und der Wärmesenke. Das Kaltwasser bestimmt das Temperaturniveau im Verdampfer, das aufgrund des Sättigungszustandes des Kältemittels auch den Niederdruck vorgibt. Der Hochdruck ergibt sich aus der Temperatur des gesättigten Kältemittels im Kondensator, die das Kühlwasser vorgibt. Weiters ist die Kühlwassertemperatur auch für die Menge des absorbierten Kältemittels im Absorber zuständig. Bei niedrigem Temperaturniveau steigt die von der armen Lösung aufgenommene Menge an Kältemittel; bei hohen Temperaturen sinkt sie. Dementsprechend stellt sich das Füllstandsniveau des zurückgehaltenen Kältemittels im Kältemittelsammelbehälter ein.

Da der Hochdruck in der Rektifikationskolonne und im Austreiber durch den Kondensator bereits definiert ist, wird die Konzentration der armen Lösung von der Austreibertemperatur bestimmt.

Weiters hat das Temperaturniveau im Austreiber einen großen Einfluss auf die Reinheit des Kältemittels. Steigt die Austreibertemperatur so nimmt der Partialdruck von Wasserdampf im ausgetriebenen Ammoniakdampf zu. Der Wasserdampfanteil im Kältemittel („Reinheit“) kann durch die in Kapitel 3.3 beschriebenen zwei Schaltungsvarianten der Rektifikationskolonne variiert werden. Die Temperatur im Dephlegmator wird durch das – im Absorber und im Kondensator aufgewärmten – Kühlwasser bestimmt. Es liegt also nicht die Möglichkeit vor, durch die Variation der Dephlegmatortemperatur, den Rektifikationsvorgang und dadurch die Reinheit des Kältemittels zusätzlich zu beeinflussen. Somit wird die Reinheit des Kältemittels und die Konzentration der armen Lösung über die Austreibertemperatur und die Schaltungsvariante der Rektifikationskolonne bestimmt.

Kältemitteldrossel: Die Kältemitteldrossel bestimmt den Kältemittelmassenstrom. Der aufgebaute Absorptionswärmepumpenprozess besitzt einen Hochdrucksammelbehälter im Kältemittelkreis, das heißt dass die Kältemitteldrossel bei vorgegebenem Hochdruck- und Niederdruckniveau den Temperaturanstieg des Kältemittels (Temperaturgleit) im Verdampfer regelt. Die Stellung der Kältemitteldrossel erfolgt dabei über den geforderten Temperaturgleit. Ist der Temperaturgleit im Verdampfer zu hoch, öffnet das Ventil und der Kältemittelmassenstrom erhöht sich was einen Abfall der Kältemittelaustrittstemperatur zur Folge hat. Ist hingegen der Temperaturgleit zu niedrig bzw. wird das Kältemittel nicht vollständig verdampft, schließt die Kältemitteldrossel.

Lösungsmitteldrossel und Lösungspumpe: Die Lösungsmitteldrossel ist ein manuell einstellbares Nadelventil und bestimmt den Durchfluss der armen Lösung. Der sich ausbildende Lösungsmittelpegel im vor der Lösungsmittelpumpe befindlichen Behälter würde sich somit mit dem Volumenstrom der armen Lösung ändern. Im Behälter wird jedoch die Höhe des Pegels gemessen und bei konstanter Pumpendrehzahl mit einem von außen vorgegebenem Sollwert abgeglichen. Ist der tatsächliche Wert zu hoch, so wird die Fördermenge der Pumpe über eine Drehzahlregelung erhöht. Ist der Füllstand zu niedrig so wird die Drehzahl der Pumpe gesenkt. Es stellt sich wieder ein stationärer Zustand ein. Durch die Stellung der Lösungsmitteldrossel wird somit auch indirekt der Massenstrom der reichen Lösung eingestellt. Die Stellung der Lösungsmitteldrossel hat durch seine weitreichenden Auswirkungen einen großen Einfluss auf die Leistung des Versuchstandes.

3.6.6 Verarbeitung der Mess- und Regelgrößen

Die Strom- bzw. Spannungssignale der Sensoren für die Zustandsgrößen wie Temperatur, Druck, Leitfähigkeit und Temperatur werden über 3 IMPs (Isolated Measurement Pod) des Typs 35951J der Firma Solartron aufgenommen. Dies erfolgt über deren analoge Eingänge. Ein weiterer IMP des Typs 35951D dient zur Regelung der Regelgrößen und zur Regelung des Heizstabs der mobilen Wärmesenke für die Kaltwasserversorgung. Die von den IMPs aufgenommenen Werte werden über ein auf der Software LabView basierendem Programm auf einem PC aufgenommen und verarbeitet. Das Programm erfasst alle zwei Sekunden alle Messgrößen und speichert diese in einem Textfile ab. Die aufgenommenen Werte und deren zeitlichen Verläufe können direkt im

Neue Energien 2020 - 4. Ausschreibung

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

Programm in mehreren Diagrammen dargestellt werden. Die im Textfile gespeicherten Daten werden im Programm MS Excel weiterverarbeitet und ausgewertet.

Die Regelung des Prüfstandes erfolgt ebenfalls über dieses LabView-Programm. Dessen Oberfläche ist in Abbildung 3-12 dargestellt. Auf dieser Oberfläche sind das Schaltbild und alle wichtigen Messgrößen und berechneten Kenngrößen dargestellt. Die Pumpe des Heizwasserkreises inklusive Heizstab und die Lösungsmittelpumpe werden über zwei Hauptschalter (Abbildung 3-12 links oben) aktiviert. Die Regelung der vorhin erwähnten Regelgrößen (Pumpendrehzahl, Heizwassertemperatur und Tempergleit im Verdampfer sowie die Soleeintrittstemperatur) kann entweder manuell oder automatisch erfolgen und wird in den vier grau hinterlegten Bereichen eingegeben. Die PID-Parameter und Minimum- und Maximum-Werte der Regelung können unter den Regelkreisschaltbilder (nicht mehr ersichtlich in Abbildung 3-12) direkt eingegeben werden. Weiters können verschiedene Grenzwerte eingegeben werden, bei dessen Über- bzw. Unterschreitung ein visueller Alarm bzw. eine Anlagenabschaltung ausgelöst wird.

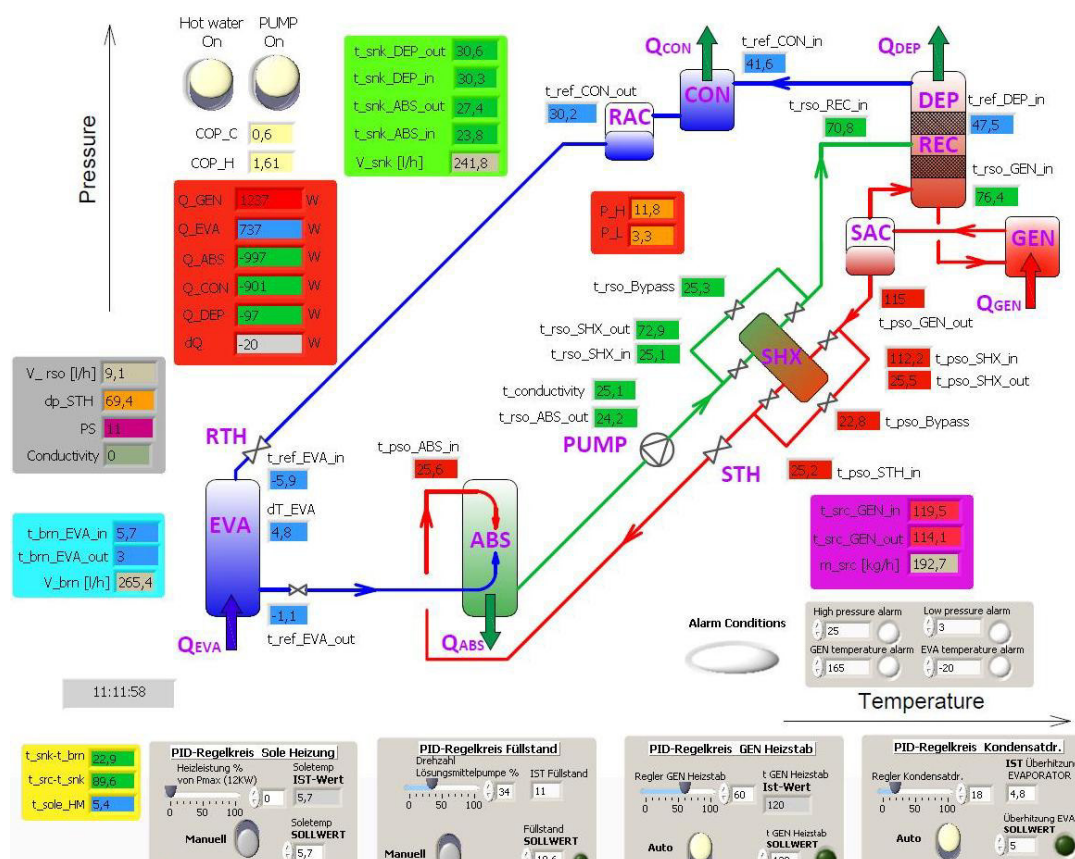


Abbildung 3-12: Graphische Oberfläche der Prüfstandsregelung in LabView

4 Experimentelle Untersuchungen

In diesem Kapitel werden die Inbetriebnahme des Prüfstandes beschrieben und die Messergebnisse dargestellt.

4.1 Vorbereitung des Arbeitsgemisches

Nach einer Dichtheitskontrolle des Prüfstandes wurde dieser für die Befüllung evakuiert. Die Füllmenge an Ammoniak-Wasser und Konzentration mit welcher der Prüfstand befüllt wurde, wurde gleich wie bei den Versuchen mit der Anlage vor dem Umbau gewählt, da sich das Volumen der Komponenten in dem sich das Gemisch befindet durch den Umbau nur unwesentlich verändert hat. Die Füllmenge des Prüfstandes betrug insgesamt 3,2 kg mit einer NH_3 -massenkonzentration von 66 %.

Nach den abgeschlossenen Messungen mit dem Zweistoffgemisch wurde der Prüfstand entleert und für die neue Befüllung evakuiert. Für die Messungen mit dem Dreistoffgemisch Ammoniak-Wasser- $NaOH$ wurde der Prüfstand mit derselben Füllmenge (3,2 kg) wie bei den Messungen mit Ammoniak-Wasser befüllt. Die Massenkonzentration an $NaOH$ im Gemisch betrug 5,3%. Es wurde auf ein ähnliches Massenverhältnis von Ammoniak-Wasser wie bei den vorangegangenen Versuchen geachtet. Die Massenkonzentrationen betrugen 59,1% für Ammoniak und 35,6% für Wasser.

4.2 Inbetriebnahme

Für die Inbetriebnahme der Anlage werden zu Beginn die Volumenströme und die Temperaturniveaus der externen Wärmequellen und Wärmesenken eingestellt. Die Richtwerte für die eingestellten Volumen- und Massenströme für alle Messpunkte sind in Tabelle 4-1 eingetragen.

Zuerst werden die Heizwasserpumpe und der zugehörige Heizstab und dessen Regelung eingeschaltet. Der Austreiber erwärmt sich auf die eingestellte Austreibertemperatur. Währenddessen kann bereits die Lösungsmittelpumpe aktiviert werden, um die Lösung zu erwärmen. Ab einer bestimmten Austreibertemperatur beginnt der Austritt von Ammoniak aus der Rektifikationskolonne in den Kältemittelkreislauf. Der Pegel im Füllstandsbehälter sinkt und die Lösungsmengen in den Sammelbehältern RAC und SAC steigen. Nun kann die Regelung der Pumpe über die Füllstandshöhe aktiviert werden, sodass ein konstanter Flüssigkeitspegel in den beiden Sammelbehältern gewährleistet ist. Über die Stellung der Lösungsmitteldrossel wird nun der Lösungsmittelmassenstrom und somit die Austreiberleistung eingestellt. Schlussendlich erfolgt das Einschalten der Regelung des Temperaturgleits im Verdampfer über die Kältemitteldrossel. Sobald sich ein stationärer Zustand einstellt kann ein Messpunkt aufgenommen werden. Die Auswertung des aufgenommenen Messpunktes erfolgte über eine Zeitspanne von 20 min.

Tabelle 4-1: Massen- / Volumenströme externe Quellen und Senken

Größe	Massen- / Volumenströme	Einheit
Kaltwasser	270	l/h
Kühlwasser	220	l/h
Heizwasser	200	kg/h

Für das Gemisch Ammoniak-Wasser mit und ohne Natriumhydroxid wurden Messreihen bei zwei verschiedenen Kühlwassereintrittstemperaturen (23°C und 32°C) aufgenommen. Die Kaltwassereintrittstemperatur betrug jeweils 6°C. Weiters wurden diese beiden Messreihen jeweils mit und ohne Lösungsmittelwärmetauscher (mit Hilfe der installierten Bypassschaltung) durchgeführt. Für eine Messreihe wurden Messpunkte bei verschiedenen Heizwassertemperaturen, aber konstanter Austreiberleistung ermittelt. Der Temperaturgleit im Verdampfer wurde bei allen Messungen, mit der Kältemitteldrossel auf 5 K geregelt. Dieser Wert konnte aber durch die Regelung der Kältemitteldrossel nicht konstant gehalten werden. Der Temperaturgleit während der Aufnahme eines Messpunktes schwankte meist in einem Bereich zwischen ca. 1 und 8 K. Bei der Auswertung eines Messpunktes wurde daher darauf geachtet, dass der Mittelwert des Temperaturgleits im Verdampfer im gewählten Zeitfenster ca. 5 K betrug.

4.3 NaOH-Konzentrationsbestimmung in der reichen Lösung

Im Rahmen des Vorprojektes „InnovAP“ wurden von Kalkgruber (2009) Messdaten für die Leitfähigkeit von $NH_3 / H_2O / NaOH$ Gemischen veröffentlicht. Im Rahmen dieses Projektes wurden diese Messdaten bzgl. der NaOH-Konzentrationsbestimmung durch Leitfähigkeitsmessungen analysiert (siehe Anhang 8.1 - 8.3, Wohlthan, 2001).

Aus der im Anhang 8.3 dargestellten Messdatenanalyse lässt sich folgern, dass für reine $NaOH / H_2O$ Gemische eine grobe Abschätzung der Leitfähigkeit und zumindest im niederen Konzentrationsbereich auch eine Abschätzung der NaOH Konzentration möglich ist. Der Ammoniak einfluss bei Dreistoffgemischen bleibt allerdings ungeklärt. Aus diesem Grund wird von der NaOH Konzentrationsbestimmung mittels Leitfähigkeitsmessung abgesehen.

Eine andere Möglichkeit bestünde darin, dass bei Vorhandensein einer großen Anzahl an Messwerten mit Hilfe eines Fitting-Programms ein eigener empirischer Zusammenhang gefunden wird. Aus zeitlichen und finanziellen Gründen konnten jedoch die umfangreichen Messungen nicht durchgeführt werden.

Alternativ dazu wäre es evtl. möglich die NaOH-Konzentration durch Messung des pH-Wertes zu bestimmen. Der Vorteil dabei wäre, dass dafür exakte Gleichungen vorhanden sind. Probleme ergeben sich allerdings dahingehend, ein Messgerät zu finden welches eine ausreichend hohe Genauigkeit und Auflösung bei pH-Werten größer 14 besitzt und für den Einbau in den

Versuchsstand geeignet ist. Da im Rahmen dieses Projektes keine Messverfahren zur Verfügung stehen, wird die NaOH-Füllkonzentration anstelle lokaler Werte angegeben.

4.4 Messergebnisse

Die experimentellen Untersuchungen mit dem AWP-Prüfstand wurden mit einem NH_3/H_2O Gemisch ohne Zugabe von NaOH und mit NaOH-Massenkonzentrationen von 5% (und 10% s.u.) durchgeführt. Die NaOH-Massenkonzentrationen beziehen sich dabei auf das in die Anlage gefüllte Gemisch. Dies führt dazu, dass sich während des Betriebes eine etwas höhere NaOH-Konzentration in der reichen Lösung einstellt, da sich im Betrieb ein Teil des NH_3 im Kältemittelkreislauf befindet. Die NaOH-Konzentration der armen Lösung ist höher als die der reichen Lösung und steigt mit steigender Entgasungsbreite bzw. Austreibertemperatur. Der AWP-Prüfstand wurde bei den in Tabelle 4-2 dargestellten Randbedingungen experimentell untersucht.

Tabelle 4-2: Randbedingungen für die experimentellen Untersuchungen

Nr.	Lösungsmittel-wärmetauscher (SHX)	Abtriebsteil der Rektifikationskolonne	Austreiber-Leistung, Q_{GEN} [W]	Heizwasser-Eintritts-temperatur, $t_{SRC\ IN}$ [°C]	Kühlwasser-Eintritts-temperatur, $t_{SNK\ IN}$ [°C]	Sole-Eintritts-temperatur, t_{BRN_IN} [°C]
1	Ja	Ja	900 - 1300	105	32	6
2	Ja	Ja	1300	83 – 130 100 - 130	23 32	
3	Ja	Ja	900	95 – 130	32	
4	Ja	Nein	1300	100 – 130	32	
5	Ja	Nein	900	87 – 105	32	
6	Nein	Ja	1300	83 – 120 95 – 130	23 32	

Allgemeine Betriebserfahrungen aus dem Betrieb mit NaOH und Probleme:

Allgemein zur Betriebserfahrung mit dem Dreistoffgemisch $NH_3/H_2O/NaOH$ muss erwähnt werden, dass das Gemisch aufgrund von Spuren von NaOH-Kristallen im Verdampfer beim Betrieb mit 5% NaOH oft gewechselt werden musste. Die geplanten Versuche mit einer NaOH-Massenkonzentration von 10% sind daran gescheitert, dass im Verdampfer Kristalle entstanden sind, die den unteren Teil des Verdampfers und die Verbindungsleitung zwischen dem Verdampfer und dem Absorber blockiert haben (siehe Abbildung 4-1). Es wird vermutet, dass das NaOH durch eine nicht vollkommene Tropfenabscheidung, trotz der Vergrößerung des Dephlegmators und Tropfenabscheiders, mit in den Kältekreis gelangt ist und dort aufgrund der Mischungslücke im $NH_3/NaOH$ -Stoffgemisch ausfällt.



Abbildung 4-1: Schauglas im unteren Teil des Verdampfers: links – normaler Betrieb; rechts – Entstehung von NaOH -Kristallen

Messergebnisse bei $\dot{Q}_{\text{GEN}} = 1300 \text{ W}$, mit Lösungsmittelwärmetauscher

Die gemessenen Leistungszahlen für Kühlbetrieb (COP_C) in Abhängigkeit von der Heizwasser-Eintrittstemperatur ($t_{\text{SRC_IN}}$) im Betrieb mit Lösungsmittelwärmetauscher bei $t_{\text{SNK_IN}} / t_{\text{BRN_IN}} = 23 / 6^\circ\text{C}$ und $32 / 6^\circ\text{C}$, $\dot{Q}_{\text{GEN}} = 1300 \text{ W}$ und sind in Abbildung 4-2 dargestellt. Die durchgezogenen Linien zeigen die Leistungszahlen für den Betrieb ohne NaOH und die Strichlinien für den Betrieb mit einer NaOH -Massenkonzentration von 5%. Die in den folgenden Diagrammen dargestellten „Fehlerbalken“ stellen die Messunsicherheiten dar (siehe Abbildung 4-2 – 4-8).

Die gemessenen COP_C bei $t_{\text{SNK_IN}} / t_{\text{BRN_IN}} = 23 / 6^\circ\text{C}$ liegen zwischen ca. 0,53 - 0,60 für den Betrieb ohne NaOH und zwischen 0,56 - 0,61 für den Betrieb mit 5% NaOH . Es fällt auf, dass der COP_C bei niedrigen und bei höheren Austreibertemperaturen abnimmt und über einen großen Temperaturbereich (ca. $90\text{-}120^\circ\text{C}$) annähernd konstant bleibt. Im Gegensatz zu den Messergebnissen bei $t_{\text{SNK_IN}} / t_{\text{BRN_IN}} = 23 / 6^\circ\text{C}$, wurde bei $t_{\text{SNK_IN}} / t_{text{BRN_IN}} = 32 / 6^\circ\text{C}$ eine COP_C -Abnahme von ca. 5 - 9% durch die Zugabe von 5% NaOH gemessen. Die Gründe für dieses Verhalten werden im nächsten Kapitel diskutiert.

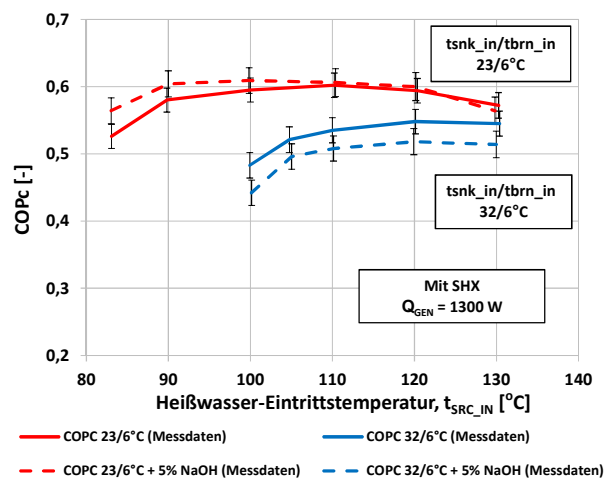


Abbildung 4-2: Gemessene COP_C in Abhängigkeit von der Heißwasser-Eintrittstemperatur bei $t_{\text{SNK_IN}} / t_{\text{BRN_IN}} = 23 / 6$ und $32 / 6^\circ\text{C}$, $\dot{Q}_{\text{GEN}} = 1300 \text{ W}$ (Betrieb mit Lösungsmittelwärmetauscher)

Messergebnisse bei $Q_{GEN} = 900$ W, mit Lösungsmittelwärmetauscher

Um den Einfluss der Austreiberleistung auf den AWP-Prüfstand zu untersuchen, wurden bei $t_{SNK_IN} / t_{BRN_IN} = 23 / 6^\circ\text{C}$ und $32 / 6^\circ\text{C}$, $Q_{GEN} = 900$ W und mit Lösungsmittelwärmetauscher Messungen durchgeführt. Die Messergebnisse sind in Abbildung 4-3 dargestellt. Prinzipiell sind die gemessenen COP_C -Werte mit und ohne NaOH im Rahmen der Messunsicherheiten gleich hoch.

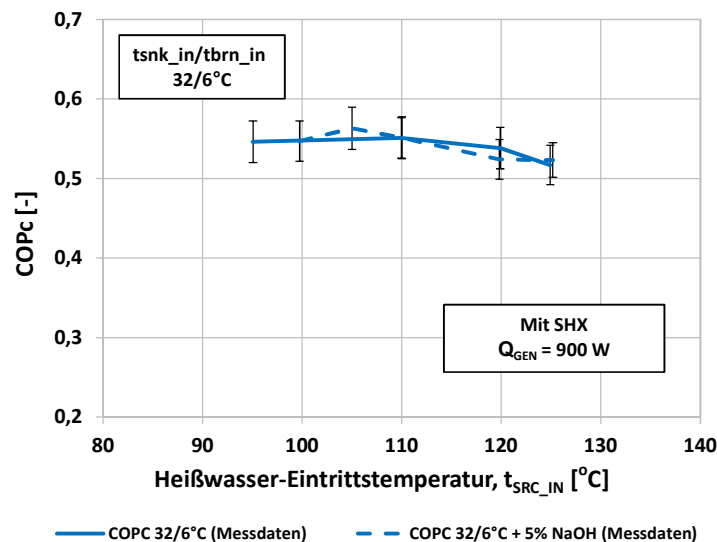


Abbildung 4-3: Gemessene COP_C in Abhängigkeit von der Heißwasser-Eintrittstemperatur bei $t_{SNK_IN} / t_{BRN_IN} = 32 / 6^\circ\text{C}$, $Q_{GEN} = 900$ W (Betrieb mit Lösungsmittelwärmetauscher)

Messergebnisse bei $Q_{GEN} = 900, 1100$ und 1300 W, mit Lösungsmittelwärmetauscher

Weiters wurde der Einfluss der Austreiberleistung auf den AWP-Prüfstand untersucht, wobei die Messungen bei konstanten Temperaturniveaus ($t_{SRC_IN} / t_{SNK_IN} / t_{BRN_IN} = 105 / 32 / 6^\circ\text{C}$) und variierten Austreiberleistungen (900, 1100 und 1300 W) durchgeführt wurden. Wie im obigen Beispiel sind die gemessenen COP_C -Werte für beide Betriebe nahezu gleich. Man erkennt aber einen geringeren COP_C -Abfall bei hohen Leistungen für den Betrieb ohne NaOH.

Ersichtlich ist auch, dass sich bei niedrigen Antriebsleistungen, bedingt durch die im Verhältnis zur Leistung der AWP großen Wärmeverluste bzw. bei hohen Antriebsleistungen, durch die Erhöhung des Durchflusses der reichen Lösung und damit einer Verschlechterung der Absorber-Effizienz, ein Absinken der Effizienz ergibt. Das heißt, es ergibt sich ein Optimum der Austreiberleistung an dem die Effizienz der Anlage bei entsprechenden externen Temperaturniveaus maximal ist. Dieses Optimum liegt bei der ermittelten Kennlinie (Abbildung 4-4) in etwa bei 1100 W. Aufgrund der besseren Regelbarkeit der manuell einstellbaren Lösungsmitteldrossel bei hohen Austreibertemperaturen und somit kleinem Lösungsumlauf wurde eine Austreiberleistung von 1300 W für alle weiteren Messpunkte gewählt. Weiters ist der Einfluss der Wärmeverluste / Wärmeeinträge bei der höher gewählten Austreiberleistung geringer, was für die Auswertung der Messpunkte anhand des Simulationsmodells von Vorteil ist.

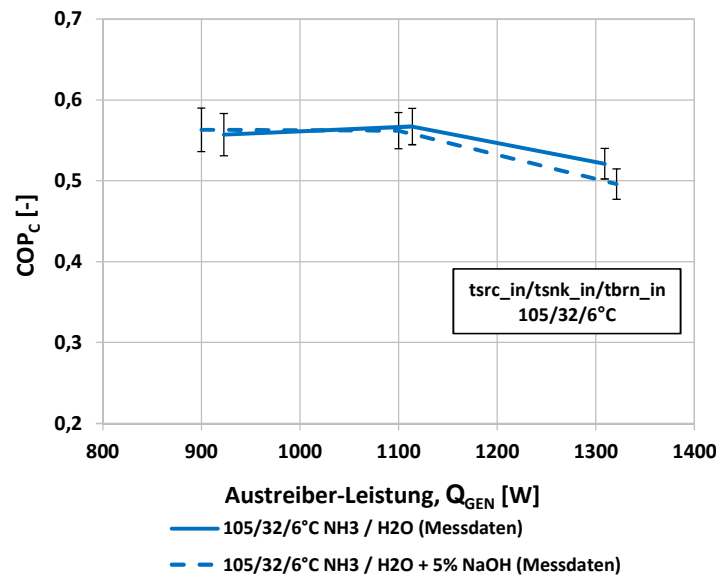


Abbildung 4-4: Gemessene COP_c in Abhängigkeit von der Austreiber-Leistung bei $t_{src_in}/t_{snk_in}/t_{brn_in} = 105/32/6^{\circ}C$, $Q_{GEN} = 900 - 1300$ W (Betrieb mit Lösungsmittelwärmetauscher)

Messergebnisse bei $Q_{GEN} = 1300$ W, ohne Lösungsmittelwärmetauscher

Da sich die Analyse der Messdaten mittels thermodynamischer Simulationen im Betrieb des AWP-Prüfstandes ohne Lösungsmittelwärmetauscher (SHX) einfacher gestaltet, wurden auch Messungen ohne SHX durchgeführt (vgl. Abbildung 4-5). Bezüglich des Einflusses von NaOH auf die Effizienz des AWP-Prüfstandes ohne SHX sind die gemessenen COP_c mit und ohne 5% NaOH ähnlich.

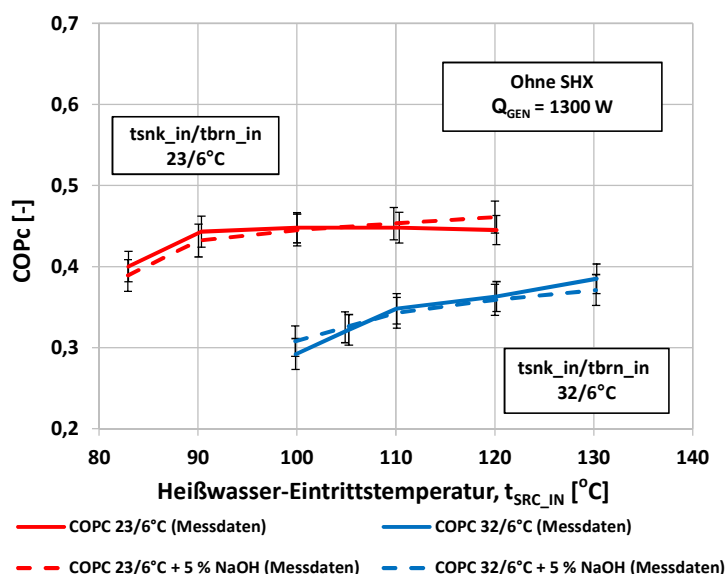


Abbildung 4-5: Gemessene COP_c in Abhängigkeit von der Heißwasser-Eintrittstemperatur bei $t_{snk_in}/t_{brn_in} = 23/6$ und $32/6^{\circ}C$, $Q_{GEN} = 1300$ W (Betrieb ohne Lösungsmittelwärmetauscher)

Messergebnisse bei $Q_{GEN} = 1300 \text{ W}$, ohne Abtriebsteil der Rektifikationskolonne

Wie in Kapitel 3.3 erläutert existiert für die im Versuchstand installierte Rektifikationskolonne eine Schaltungsvariante mit der der Abtriebsteil deaktiviert werden kann. Es wurden nun zwei Messreihen bei einer Kühlwassereintrittstemperatur von 32°C mit dem Zweistoffgemisch mit und ohne Abtriebsteil durchgeführt, um dessen Auswirkungen zu untersuchen. Wie vermutet sinkt die Effizienz der Anlage bei hohen Austreibertemperaturen bei einer abgeschalteten Füllkörperkolonne ab (vgl. Abbildung 4-6).

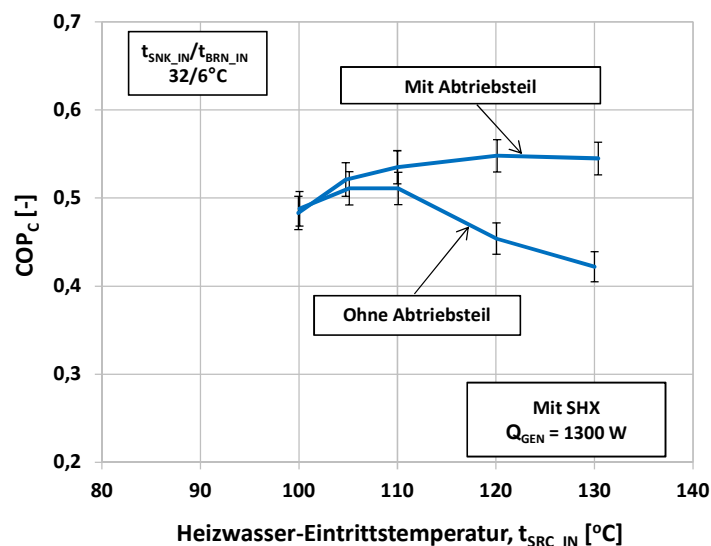


Abbildung 4-6: Gemessene COP_c in Abhängigkeit von der Heißwasser-Eintrittstemperatur bei $t_{SNK_IN} / t_{BRN_IN} = 32 / 6^\circ\text{C}$, $Q_{GEN} = 1300 \text{ W}$ (Betrieb mit und ohne Abtriebsteil der Rektifikationskolonne)

In Abbildung 4-7 sind die Wärmeleistungen der Komponenten Kondensator, Verdampfer und Dephlegmator mit und ohne Abtriebsteil dargestellt. Die Leistung am Kondensator verändert sich nur unwesentlich; die des Verdampfers sinkt mit steigender Austreibertemperatur. Dies deutet darauf hin, dass beim Betrieb ohne Abtriebsteil ein erhöhter Anteil an Wasser im Kältemittelkreislauf vorhanden ist und im Verdampfer (im Gegensatz zum Kondensator) ein Teil des Ammoniaks im flüssigen Wasser gelöst bleibt und somit nicht verdampft wird. Wenn man die abgeführte Wärmeleistung am Dephlegmator betrachtet, so ist hier ebenfalls klar ersichtlich, dass die Konzentration von Wasser im Kältemitteldampf beim Betrieb ohne Abtriebsteil höher, denn die Leistung des Dephlegmators nimmt insbesondere bei hohen Austreibertemperaturen im Vergleich zum Betrieb mit Abtriebsteil stark zu.

Aus dem Vergleich der gemessenen Leistungszahlen für den Betrieb mit und ohne 5% NaOH ist ersichtlich, dass diese sowohl bei $Q_{GEN} = 1300 \text{ W}$, als auch bei $Q_{GEN} = 900 \text{ W}$ beinahe gleichsind (Abbildung 4-8).

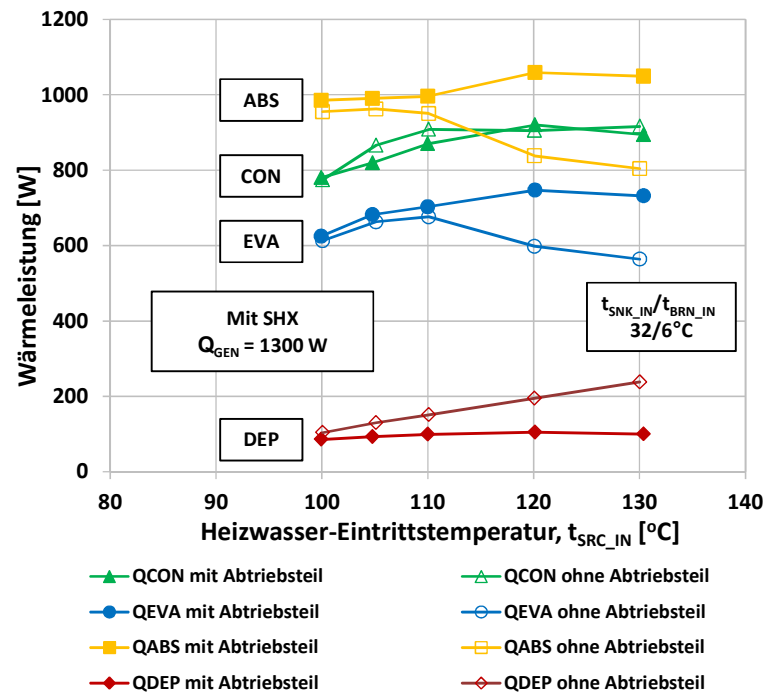


Abbildung 4-7: Wärmeleistungen der Komponenten in Abhängigkeit von der Heißwasser-Eintrittstemperatur bei $t_{SNK_IN} / t_{BRN_IN} = 32 / 6^\circ\text{C}$, $Q_{GEN} = 1300$ W (Betrieb ohne Abtriebsteil der Rektifikationskolonne)

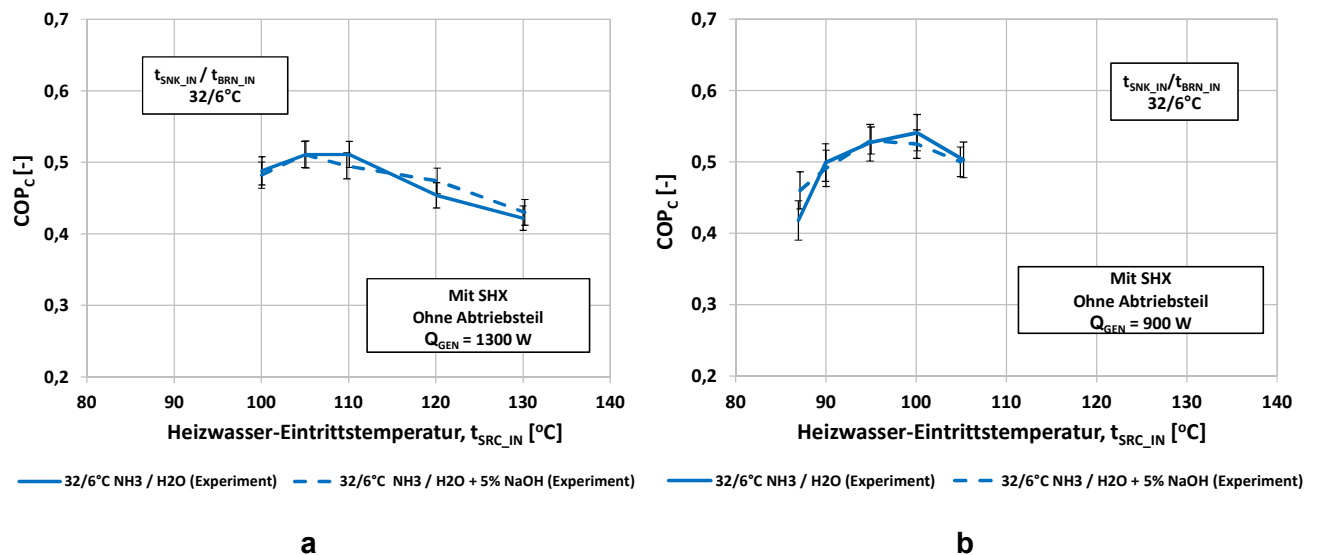


Abbildung 4-8: Gemessene COP_c in Abhängigkeit von der Heißwasser-Eintrittstemperatur bei $t_{SNK_IN} / t_{BRN_IN} = 32 / 6^\circ\text{C}$, $Q_{GEN} = 1300$ W (a) und $Q_{GEN} = 900$ W (b) (Betrieb ohne Abtriebsteil der Rektifikationskolonne)

5 Auswertung der Messergebnisse in ASPEN Plus

Zur Analyse des Einflusses von NaOH auf die einzelnen Komponenten des AWP-Prüfstandes, insbesondere auf die Absorptions- und Austreibungs Vorgänge, wurde ein Simulationsmodell in ASPEN Plus entwickelt. Im thermodynamischen Modell sind die Komponenten wie folgend definiert (siehe Abbildung 5-1):

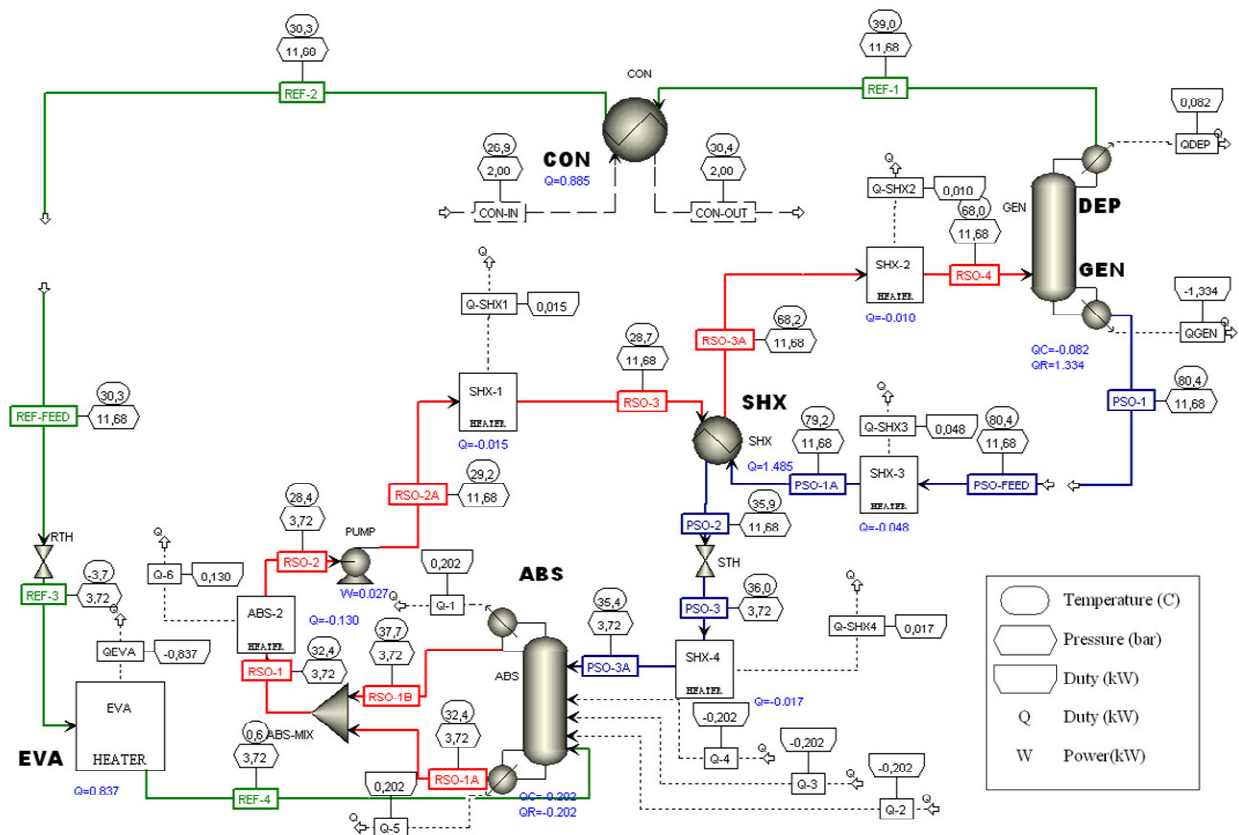


Abbildung 5-1: ASPEN-Schema des Prüfstandes

1. **Absorber (ABS):** Die Funktion des Absorbers wird durch die drei Komponenten ABS, ABS-MIX und ABS-2 übernommen. ABS besteht aus dem ASPEN-Modell „RadFrac“ und wird als Bodenkolonne mit 5 theoretischen Stufen spezifiziert. Die Absorptionswärme wird dabei gleichmäßig von jeder Stufe abgeführt. Am unteren Austritt der Kolonne wird die flüssige reiche Lösung im Sättigungszustand abgezogen. Am Kopf der Kolonne wird ein vernachlässigbar kleiner Massenstrom des Kopfproduktes entnommen und in der Komponente ABS-MIX mit dem Sumpfprodukt (reiche Lösung) gemischt. Dies ist simulationstechnisch notwendig, da im ASPEN-Modell „RadFrac“ zwingend ein Kopfprodukt vorgegeben werden muss. Die Unterkühlung der reichen Lösung erfolgt im Wärmetauscher ABS-2 (ASPEN-Modell „Heater“). Durch diese Vorgehensweise ist es möglich den Temperaturverlauf im Absorber und somit den mittleren UA-Wert des Wärmetauschers und die Unterkühlung der reichen Lösung zu berechnen.

2. *Austreiber und Rektifikationskolonne (GEN und REC)*: Der Austreiber besteht aus dem ASPEN-Modell „RadFrac“ mit 4 theoretischen Stufen (Dephlegmator, Verstärkerteil, Abtriebsteil und Austreiber). Die reiche Lösung wird am Boden 3 zugegeben. Das Rücklaufverhältnis wird so variiert, dass sich eine Ammoniakkonzentration des Kältemitteldampfes ergibt, die der am Austritt aus der Rektifikationskolonne gemessenen Temperatur und dem Druck entspricht. Dabei wird angenommen dass die Dampffzahl gleich 1 ist, d.h. dass keine Tropfen ausgetragen werden.
3. *Expansionsventile (STH und RTH)*: Beide Expansionsventile bestehen aus dem ASPEN-Modell „Valve“ und sind so definiert, dass am Austritt der gemessene Niederdruck herrscht.
4. *Kondensator (CON)*: Der Kondensator besteht aus dem ASPEN-Modell „Heater“ und ist so spezifiziert, dass am Austritt das Kältemittel in flüssiger Form im Siedezustand vorliegt.
5. *Lösungsmittelpumpe (PUMP)*: Die Lösungsmittelpumpe besteht aus dem ASPEN-Modell „Pump“ und hebt den Druck auf das Hochdruckniveau.
6. *Lösungsmittelwärmetauscher (SHX)*: Der Lösungsmittelwärmetauscher besteht aus dem ASPEN-Modell „HeatX“ (ein Gegenstromwärmetauscher), wobei die gemessene Temperaturdifferenz zwischen reicher Lösung am Eintritt und armer Lösung am Austritt vorgegeben wird.
7. *Verdampfer (EVA)*: Für den Verdampfer wird das ASPEN-Modell „Heater“ verwendet und die gemessene Temperaturdifferenz zwischen dem Kältemittel-Eintritt und -Austritt vorgegeben.
8. Weiters wurden die Wärmeverluste in den Rohrleitungen der reichen und armen Lösung aufgrund der gemessenen Temperaturunterschiede berücksichtigt. Dafür wurde jeweils das ASPEN-Modell „Heater“ für die reiche Lösung zwischen ABS & SHX und SHX & GEN sowie für die arme Lösung zwischen GEN & SHX und SHX & ABS vorgesehen.

Weiters wurden folgende Annahmen getroffen:

- Wärmeverluste in den anderen Komponenten des AWP-Prozesses sowie Druckverluste wurden nicht berücksichtigt;
- Die Austreiber- und Kondensatorleistungen wurden entsprechend den gemessenen Werten angenommen;
- Gesättigter flüssiger Siedezustand des Kältemittels am Austritt aus dem Kondensator und der armen Lösung am Austritt aus dem Austreiber;
- für die Auswertung der Messungen mit *NaOH* wurde die *NaOH*-Massenkonzentration der reichen Lösung gleich 6% gesetzt.

Nachfolgend soll der Einfluss von *NaOH* auf die Absorptions- und Austreibungs Vorgänge anhand von Simulationsergebnissen für den Betrieb ohne Lösungsmittelwärmetauscher diskutiert werden

(Anmerkung: Die Ergebnisse für den Betrieb mit Lösungsmittelwärmetauscher sind den hier diskutierten ähnlich).

5.1 Güte des Simulationsmodells

Um das Simulationsmodell zu überprüfen, wurden die rechnerischen und experimentellen Leistungen einzelner Komponenten miteinander verglichen (siehe Abbildung 5-2).

Die am externen Kaltwasser-Kreis gemessenen und die mittels Simulation für die Kältemittel-seite berechneten Verdampferleistungen sind in Abbildung 5-2a miteinander verglichen. Die Abweichung zwischen Rechnung und Messung beträgt ca. 2 - 11%. Da alle berechneten Leistungen größer als die gemessenen Werte sind, wird vermutet, dass ein Teil dieser Abweichungen auf Wärmeeinträge in den Verdampfer zurückzuführen sind.

Abbildung 5-2b zeigt einen Vergleich der im Kühlwasser-Kreis gemessenen und für die Lösungs-seite berechneten Absorberleistungen, wobei die meisten Abweichungen innerhalb von $\pm 5\%$ liegen.

Aus diesem Vergleich wird geschlossen, dass die thermodynamische Modellierung prinzipiell geeignet ist, die gemessenen Zustandsänderungen zu erfassen. Nichtsdestotrotz sind die Ergebnisse mit gewissen Unsicherheiten behaftet.

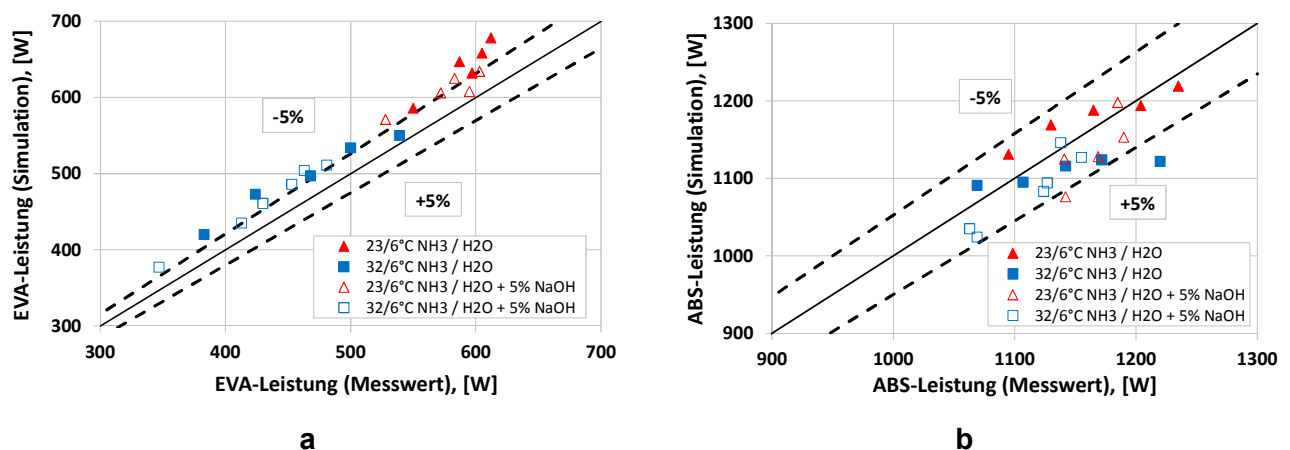


Abbildung 5-2: Vergleich der berechneten und über Kaltwasser- bzw. Kühlwasser-Kreis gemessenen Leistungen: a – Verdampferleistung; b – Absorberleistung

5.2 Einfluss von NaOH auf den Absorber

Um den Einfluss von NaOH auf die Absorption von NH₃ im Absorber beurteilen zu können, wurden die Unterkühlung der reichen Lösung, der Absorber-Wirkungsgrad und der mittlere UA-Wert des Absorbers berechnet und analysiert.

Die Unterkühlung der reichen Lösung (ΔT_{RSO}) und der Absorber-Wirkungsgrad wurden nach Gl. 2-7 und 2-8 berechnet (siehe Kapitel 2.1). Zur Untersuchung des Einflusses der $NaOH$ -Zugabe auf den Wärmeübertragungsvorgang im Absorber wurden die mittleren UA-Werte (Produkt aus mittleren Wärmedurchgangskoeffizient und Wärmeübertragungsfläche) für alle Betriebspunkte nach Gl. 5-1 berechnet. Dafür wurde der Temperaturverlauf der Lösung im Absorber mit dem ASPEN Plus Modell „RadFrac“ in 6 theoretischen Stufen berechnet, wobei die gleiche Wärmeleistung von jeder theoretischen Stufe abgeführt wurde.

Anmerkung: Da aber der reale Temperaturverlauf nicht bekannt ist und der Absorptionsvorgang einen kombinierten Wärme- und Stofftransport darstellt, kann nicht eindeutig festgestellt werden, wodurch die Veränderungen des UA-Wertes bei $NaOH$ -Zugabe hervorgerufen werden.

$$UA_{ABS} = \sum_{i=1}^n \frac{\dot{Q}_i}{\Delta T_{i,log}} \quad 5-1$$

$n=6$... Anzahl der theoretischen Stufen, in welche der Absorber geteilt wurde;

$\dot{Q}_i$... Wärmeleistung der theoretischen Stufe i [W], $\dot{Q}_i = \text{const}$;

$\Delta T_{i,log}$... logarithmische Temperaturdifferenz der theoretischen Stufe i .

Der berechnete Absorber-Wirkungsgrad, die Unterkühlung der reichen Lösung und der UA-Wert des Absorbers für den Betrieb ohne Lösungsmittelwärmetauscher sind anhand von Abbildung 5-3 dargestellt und nachfolgend diskutiert.

Abbildung 5-3a zeigt den Absorber-Wirkungsgrad in Abhängigkeit von der Heißwasser-Eintrittstemperatur (t_{SRC_IN}). Bei $t_{SNK_IN}/t_{BRN_IN} = 23 / 6^\circ\text{C}$ ist dieser annähernd konstant und beträgt ca. 0,94 im Betrieb ohne $NaOH$ und ca. 0,77 im Betrieb mit 5% $NaOH$. Bei $t_{SNK_IN}/t_{BRN_IN} = 32 / 6^\circ\text{C}$ führt die Zugabe von 5% $NaOH$ zu einer Verschlechterung des Absorber-Wirkungsgrades von ca. 0,95 auf ca. 0,82.

Der Einfluss von $NaOH$ auf die Unterkühlung der reichen Lösung am Austritt des Absorbers ist in Abbildung 5-3b dargestellt. Es fällt auf, dass diese im Betrieb ohne $NaOH$ annähernd unverändert bei 1 - 2 K liegt. Durch die Zugabe von 5% $NaOH$ steigt diese mit steigender Heizwasser-Eintrittstemperatur und liegt im Bereich zwischen 4 - 10 K bei $t_{SNK_IN}/t_{BRN_IN} = 23 / 6^\circ\text{C}$ und zwischen 2 - 6 K bei $t_{SNK_IN}/t_{BRN_IN} = 32 / 6^\circ\text{C}$.

Die berechneten UA-Werte des Absorbers sind in Abbildung 5-3c dargestellt. Da der Lösungsumlauf mit steigender Austreibertemperatur sinkt, sinkt auch der UA-Wert. Zusätzlich dazu ist zu erkennen, dass die berechneten UA-Werte im Betrieb ohne $NaOH$ höher liegen als mit 5% $NaOH$. Z.B. sinkt bei $t_{SNK_IN}/t_{BRN_IN} = 23 / 6^\circ\text{C}$ der UA-Wert durch die $NaOH$ -Zugabe von ca. $115 \text{ W}\cdot\text{K}^{-1}$ auf ca. $70 \text{ W}\cdot\text{K}^{-1}$.

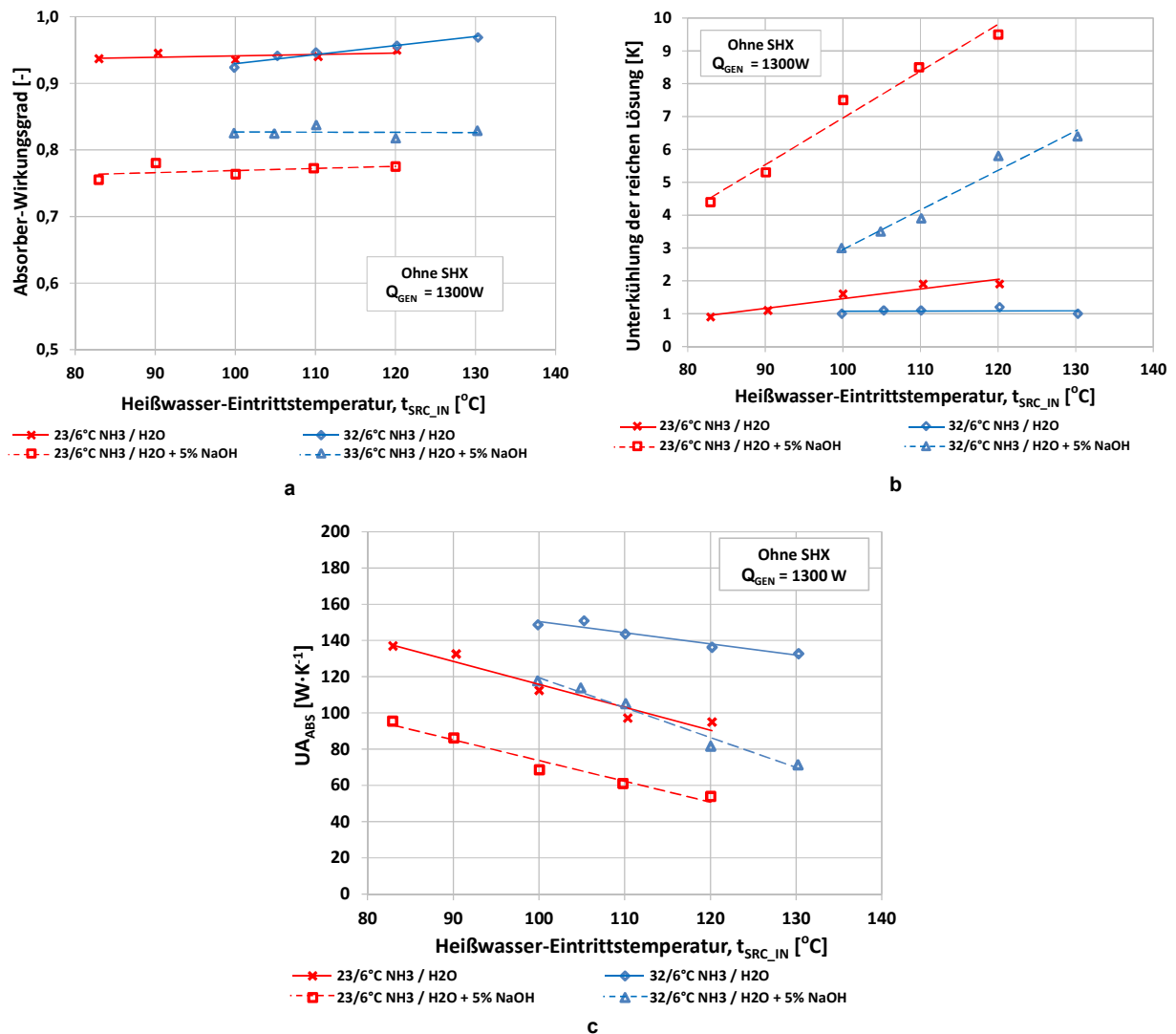


Abbildung 5-3: Einfluss von *NaOH* auf den Absorber-Wirkungsgrad (a), die Unterkühlung der reichen Lösung am Austritt des Absorbers (b) und den UA-Wert des Absorbers (c)

Für die Abnahme des Absorber-Wirkungsgrades durch die *NaOH*-Zugabe können unterschiedliche Ursachen verantwortlich sein.

Einerseits erhöht sich durch die Zugabe von *NaOH* die Viskosität und Oberflächenspannung des Arbeitsgemisches und andererseits sinken prinzipiell die NH_3 -Konzentrationen in der reichen und armen Lösung. Da dabei die NH_3 -Konzentration in der reichen Lösung stärker abnimmt als die der armen Lösung, verringert sich die Entgasungsbreite (vgl. Abbildung 5-4a). Diese Verringerung der Entgasungsbreite führt bei gleicher Austreiber-Leistung zur Erhöhung des spezifischen Lösungsumlaufes im AWP-Prozess (vgl. Abbildung 5-4b).

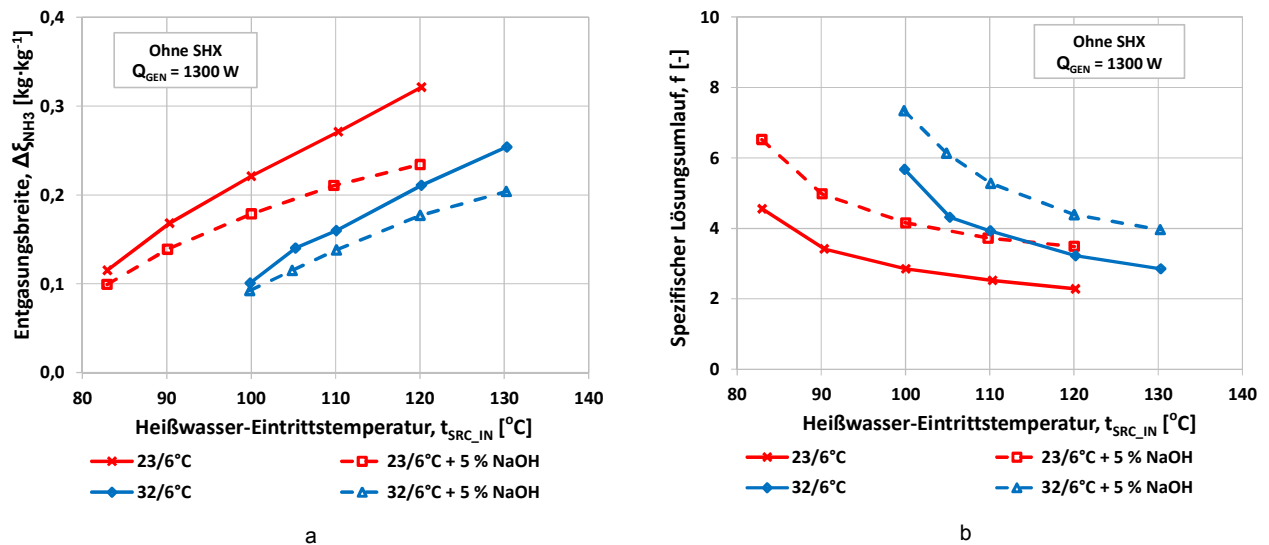


Abbildung 5-4: Entgasungsbreite (a) und spezifischer Lösungsumlauf (b) in Abhängigkeit von der Heißwasser-Eintrittstemperatur im Betrieb mit und ohne 5% NaOH

5.3 Einfluss von NaOH auf den Austreiber

Um die Auswirkung von NaOH auf den Wärmeübergang im Austreiber abschätzen zu können, wurden die UA-Werte für die gemessenen Betriebspunkte berechnet. Dafür wurde der Austreiber wie eine theoretische Stufe betrachtet und mittels Gl. 5-1 berechnet. Die UA-Werte sind im Betrieb ohne und mit 5% NaOH in Abhängigkeit von der Heißwasser-Eintrittstemperatur in Abbildung 5-5 dargestellt. Es fällt auf, dass die meisten Versuche mit 5% NaOH höhere UA-Werte aufweisen als im Betrieb ohne NaOH und dass die UA-Werte mit steigender Heißwasser-Eintrittstemperatur sinken.

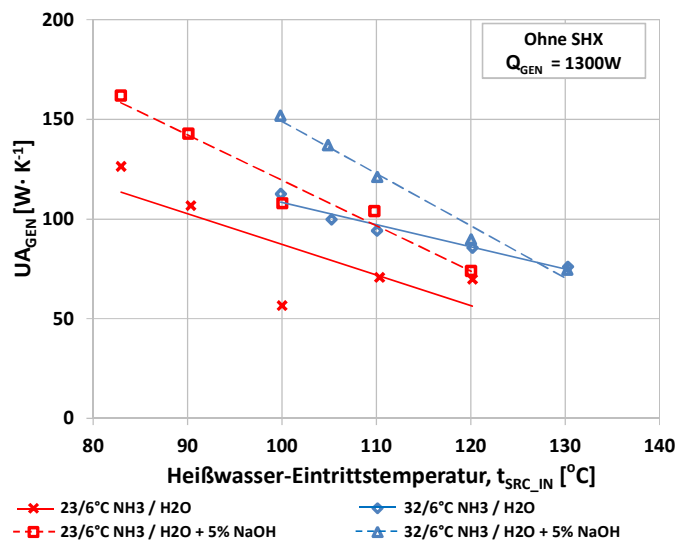


Abbildung 5-5: Einfluss von NaOH auf den UA-Wert des Austreibers

5.4 Einfluss von NaOH auf weitere Komponenten

Bei der Analyse des Einflusses der NaOH-Zugabe auf den Verdampfer, den Lösungsmittelwärmetauscher und die Rektifikationskolonne konnten keine signifikanten Veränderungen zwischen den Betriebspunkten mit und ohne NaOH festgestellt werden. Die Auswertung der Messergebnisse bezüglich der NH_3 -Konzentration im ausgetriebenen Kältemittel-Dampf hat gezeigt, dass diese zwischen 0,994 - 0,999 lagen. Die Dampfzahl des Kältemittel-Dampfes am Austritt aus dem Verdampfer lag für alle Betriebspunkte zwischen 0,994 - 1.

Zur Analyse des Wärmeüberganges im Lösungsmittelwärmetauscher wurden die UA-Werte ebenfalls mit ASPEN Plus berechnet. Wie in Abbildung 5-6 ersichtlich ist sinken sie annähernd linear mit steigender Heißwasser-Eintrittstemperatur und zeigen nur eine geringe Veränderung durch die NaOH-Zugabe.

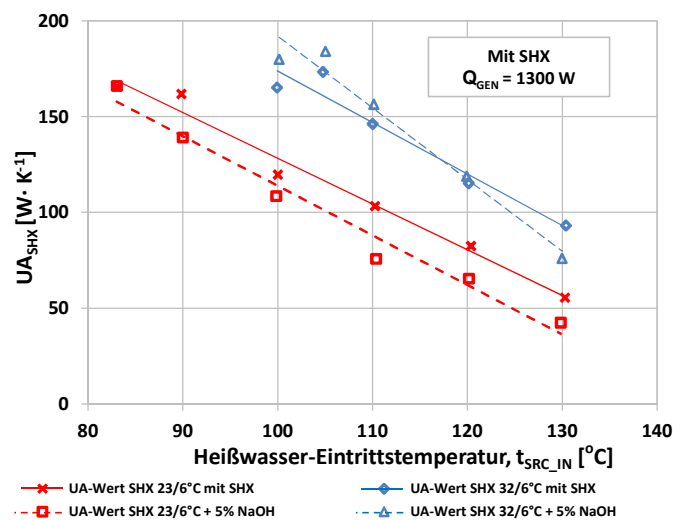


Abbildung 5-6: Einfluss von NaOH auf den UA-Wert des Lösungsmittelwärmetauschers bei $Q_{GEN} = 1300 \text{ W}$ und bei $t_{SNK_IN} / t_{BRN_IN} = 23 / 6^\circ\text{C}$ und $32 / 6^\circ\text{C}$

6 Schlussfolgerungen und Ausblick

Im Rahmen des Projektes „Hydroxid-AWP“ wurde die Zugabe von Natriumhydroxid zum Stoffpaar Ammoniak / Wasser in einer AWP experimentell und theoretisch untersucht. Zur experimentellen Untersuchung wurde ein am IWT bestehender AWP-Prüfstand umgebaut.

Die experimentellen Untersuchungen wurden mit einem NH_3/H_2O Gemisch und $NaOH$ -Massenkonzentrationen von 0 und 5% durchgeführt und mittels thermodynamischer Simulationen in ASPEN Plus analysiert. Basierend auf diesen Mess- und Simulationsergebnissen lassen sich folgende Schlussfolgerungen ableiten:

1. In den experimentellen Untersuchungen konnte die technische Machbarkeit dieses Prozesses bis 5% $NaOH$ -Zugabe gezeigt werden. Allerdings führten Ablagerungen von $NaOH$ im Kältekreis zu Betriebsstörungen bzw. dazu, dass das Arbeitsgemisch regelmäßig gewechselt und die Anlage mit Wasser gespült werden musste.
2. Eine weitere Erhöhung der $NaOH$ -Konzentration auf 10% im Arbeitsgemisch war bisher nicht möglich, da dabei im Verdampfer Ablagerungen entstanden sind, die die Verbindungsleitung zwischen dem Verdampfer und Absorber blockiert haben.
3. Die erwartete Verbesserung bezüglich der Prozess-Effizienz konnte bisher nicht nachgewiesen werden. Die Auswertung der Messergebnisse in ASPEN Plus hat gezeigt, dass dies vor allem an einer gesunkenen Absorber-Effizienz lag. Dies geschieht vermutlich aufgrund der Verringerung der Entgasungsbreite, die zur Steigerung des spezifischen Lösungsumlaufes führt. Weiters liegt die Verschlechterung des Absorber-Wirkungsgrades wahrscheinlich auch an der Erhöhung der Viskosität und Oberflächenspannung des Arbeitsgemisches.
4. Die Verwendung von $NaOH$ als Zusatz zum Gemisch NH_3/H_2O führte bei den Messungen zur Verbesserung des Wärmeüberganges im Austreiber. Für die meisten Betriebspunkte wurden höhere UA-Werte im Austreiber im Betrieb mit 5% $NaOH$ als im Betrieb ohne $NaOH$ berechnet.
5. Bei der Analyse des Einflusses der $NaOH$ -Zugabe auf den Verdampfer, den Lösungsmittelwärmetauscher und die Rektifikationskolonne konnten keine signifikanten Veränderungen zwischen den Betriebspunkten mit und ohne $NaOH$ festgestellt werden.

Aus heutiger Sicht scheint die rasche technische Umsetzung einer $NH_3/H_2O/NaOH$ AWP aus den oben genannten Gründen nicht realistisch zu sein. Es besteht noch erheblicher Forschungs- und Entwicklungsbedarf in Bezug auf die Optimierung des Absorbers für den Betrieb mit $NaOH$ und die oben genannten Betriebsstörungen.

7 Literaturverzeichnis

ASPEN Plus v. 7.0, (2009), Aspen Technology, Cambridge, Massachusetts.

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

Bliefert C. (1978) *pH-Wert-Berechnung*. Weinheim : Verlag Chemie, 1978.

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

Czeslik C. , Seemann H., Winter R. (2007) *Basiswissen Physikalische Chemie*. Wiesbaden : B.G.Teubner Verlag

Hillebrand U. (2007) *Stöchiometrie*. Heidelberg : Springer

Fenzl T. (2011), „Auswirkung von NaOH auf die Effizienz des NH_3 / H_2O Absorptions-Wärmepumpen-Prozesses“, Diplomarbeit, Insitut für Wärmetechnik, Technische Universität Graz, Österreich.

Kalkgruber J. (2009), „Aufbau und Inbetriebnahme einer Absorbtionswärmepumpe zur Untersuchung von Ammoniak-Wasser-Natriumhydroxid Gemischen“, Diplomarbeit, Insitut für Wärmetechnik, Technische Universität Graz, Österreich.

Kotenko O., Moser H., Rieberer R. (2011), „Potenzial und Grenzen von Natriumhydroxid als Zusatz zum Stoffpaar Ammoniak / Wasser in Absorptions-Wärmepumpen“, DKV-Tagung, Aachen, Deutschland.

Reich R. (1993) *Thermodynamik: Grundlagen und Anwendung in der allgemeinen Chemie*. Weinheim : VCH

Rieberer R., Kotenko O., Moser H., Heinz A., Kalkgruber J., Ganster S. (2011), „Feasibility Study innovative Absorptions-Wärmepump-Prozesse“, BMVIT, Endbericht, EdZ-Projektnummer 814222, Graz, Österreich.

Steiu, S., Salavera D., Bruno J.C., Coronas A., A basis for the development of new ammonia–water–sodium hydroxide absorption chillers, *International Journal of Refrigeration*, 32 (2009), s. 577-587.

Wohlthan M. (2011), „pH-Wert und Leitfähigkeit von NH_3 / H_2O / NaOH Gemischen“, Bachelorarbeit, Insitut für Wärmetechnik, Technische Universität Graz, Österreich.

8 Anhang

Die im Anhang dargestellten Berechnungen der elektrischen Leitfähigkeit (Anhang 8.1) und des pH-Wertes (Anhang 8.2) sind in der Arbeit von Wohlthan (2011) detailliert beschrieben. Für das vorliegende Kapitel verwendete Literatur: Bliefert (1978), Reich (1993), Hillebrand (2007).

Die Analyse der *NaOH*-Konzentrationsbestimmung in der reichen Lösung – mit Hilfe der elektrischen Leitfähigkeit und des pH-Wertes – wird in Anhang 8.3 diskutiert.

8.1 Berechnung der elektrischen Leitfähigkeit

Um die elektrische Leitfähigkeit berechnen zu können, ist es notwendig die molare Grenzleitfähigkeit zu kennen. Bei idealen Lösungen setzt sich die molare Grenzleitfähigkeit additiv aus den individuellen Ionengrenzleitfähigkeiten zusammen:

$$\Lambda_m^\infty = \lambda_{m,\infty}^+ + \lambda_{m,\infty}^- \quad 8-1$$

Um diese Grenzleitfähigkeit zu erhalten, betrachtet man zunächst die Definition der Stromstärke i (Gl. 8-2) mit den Ionenladungsmengen dQ_+ und dQ_- .

$$i = \frac{dQ_+}{dt} + \frac{dQ_-}{dt} \quad 8-2$$

Führt man nun mit n die Ladungsdichte (Anzahl der Ionen pro cm^3) ein, so kann die Gleichung 8-2 umgeschrieben werden:

$$i = Ae_0(n^+v^+ + n^-v^-) \quad 8-3$$

v^+ und v^- sind die Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen. Mit der Molarität $c = n/N_L$ ergibt sich Gl. 8-4.

$$i = Ae_0N_Lc(v^+ + v^-) \quad 8-4$$

Für den elektrischen Widerstand eines Leiters gilt Gl. 3-2.

$$R = \rho \cdot \frac{l}{A} \quad 8-5$$

Bei einem Festkörper ist l die Länge und A der Querschnitt des Leiters. Bei einer Messzelle wird l/A als Zellkonstante bezeichnet und muss durch eine Kalibrierung ermittelt werden. ρ ist der spezifische Widerstand in $\Omega \cdot \text{m}$. Bildet man nun den Kehrwert des Spezifischen Widerstandes, kommt man zur spezifischen Leitfähigkeit κ (Gl. 8-6).

$$\kappa = \frac{1}{\rho} \quad 8-6$$

Wird nun Gl. 8-5 in Gl. 8-6 eingesetzt und darauf das Ohm'sche Gesetz angewandt, erhält man Gl. 8-7.

$$\kappa = \frac{l}{RA} = \frac{i \cdot l}{u \cdot A} \quad 8-7$$

Gl. 8-4 in Gl. 8-7 eingesetzt ergibt Gl. 8-8. F entspricht dabei der Faraday Konstante und ist definiert als $F = N_L \cdot e_O$:

$$\kappa = Fc(v^+ + v^-) \frac{l}{U} \quad 8-8$$

Da in Elektrolytlösungen die spezifische Leitfähigkeit von der Anzahl der gelösten Ionen abhängig ist, wird die spezifische Leitfähigkeit auf die Stoffmengenkonzentration bezogen. Daraus erhält man die molare Leitfähigkeit Λ_m :

$$\Lambda_m = \frac{\kappa}{c} \quad 8-9$$

Dadurch, dass in diesen Zusammenhängen keine interionischen Wechselwirkungen enthalten sind, wird die molare Leitfähigkeit automatisch zur molaren Grenzleitfähigkeit. Durch Einsetzen in Gl. 8-9 und über den Zusammenhang der elektrischen Feldstärke $E = U/l$ erhält man:

$$\Lambda_m^\infty = \frac{F(v^+ + v^-)}{E} \quad 8-10$$

$$u = \frac{v}{E} \quad 8-11$$

Nach Gl. 8-1 und über die Definition der Ionenbeweglichkeit (Gl. 8-11) ergeben sich für die Ionengrenzleitfähigkeiten:

$$\lambda_{m,\infty}^+ = Fu^+ \quad 8-12$$

$$\lambda_{m,\infty}^- = Fu^- \quad 8-13$$

Durch das Anlegen eines elektrischen Feldes erfährt das Ion eine Beschleunigung. Es wird dabei durch den Reibungswiderstand des Lösungsmittels gebremst. Die Kraft des elektrischen Feldes und die Reibungskraft müssen im stationären Zustand also gleich groß sein (Gl. 8-14).

$$F_{Feld} = F_{Reibung} \quad 8-14$$

Die Reibungskraft kann durch das Stokes'sche Gesetz modelliert werden:

$$|z|eE = 6\pi\eta Rv$$

8-15

Durch umformen auf die Ionenbeweglichkeit erhält man Gl. 8-16.

$$u = \frac{|z|e}{6\pi\eta R}$$

8-16

Die Ionenbeweglichkeit und somit auch die molare Grenzleitfähigkeit besitzt also für ein gegebenes Ionenpaar über die Viskosität eine Temperaturabhängigkeit. Bei Erhöhung der Temperatur sinkt die Viskosität des Lösungsmittels und damit steigt die Leitfähigkeit an.

Vergleicht man nun die Beweglichkeiten verschiedener Ionen bei 25°C (Tabelle 8-1), so erkennt man, dass das H^+ -Ion und das OH^- -Ion eine, im Vergleich zu den anderen Ionen, auffallend hohe Beweglichkeit besitzen.

Tabelle 8-1: Beweglichkeiten verschiedener Ionen in Wasser bei 25°C (gemäß Czeslik et al., 2007)

Kation	$u_j^\infty / 10^{-8} m^2 V^{-1} s^{-1}$	Anion	$u_j^\infty / 10^{-8} m^2 V^{-1} s^{-1}$
H^+	36,24	OH^-	20,52
Li^+	4,01	F^-	5,74
Na^+	5,19	Cl^-	7,91
K^+	7,62	NO_3^-	7,40
NH_4^+	7,62	ClO_4^-	6,98
Mg^{2+}	5,50	$C_6H_5CO_2^-$	3,36
Ca^{2+}	6,17	SO_4^{2-}	8,29
Pb^{2+}	7,20	CO_3^{2-}	7,18

Bei dem Lösungsmittel Wasser sind die Moleküle über Wasserstoffbrücken miteinander verbunden. Das H^+ -Ion und das OH^- -Ion müssen nicht direkt durch das Lösungsmittel bewegt werden, sondern können durch Umklappen der Wasserstoffbrücken weitertransportiert werden. Das Stokes'sche Gesetz (Gl. 8-15) besitzt also für diese beiden Ionensorten keine Gültigkeit.

8.2 pH-Wert Berechnung

Im folgenden Kapitel werden die zur exakten pH-Wert Berechnung eines $NH_3 / H_2O / NaOH$ Gemisches notwendigen Gleichungen abgeleitet. Im Anschluss daran werden noch die Temperatur und Konzentrationsabhängigkeit des pH-Wertes betrachtet. Des Weiteren sollen vereinfachte Annahmen getroffen werden, welche die pH-Wert Berechnung bei ausreichender Genauigkeit erleichtern.

Die pH-Skala

Allgemein definiert man den pH-Wert als den negativen dekadischen Logarithmus der Wasserstoffionenkonzentration (Gl. 8-17).

$$pH = -\lg [H^+] \quad 8-17$$

Eine Lösung wird als neutral bezeichnet, wenn gilt: $[OH^-] = [H^+]$. Z.B. für reines Wasser bei 25°C beträgt der pH-Wert 7. Gibt man nun eine Säure zur Lösung, so erhöht sich die Wasserstoffionenkonzentration und der pH-Wert verringert sich. Gibt man eine Base hinzu, so verringert sich die Wasserstoffionenkonzentration und der pH-Wert steigt. Anhand des negativen dekadischen Logarithmus lässt sich auch die OH^- Konzentration ausdrücken (Gl. 8-18).

$$pOH = -\lg [OH^-] \quad 8-18$$

Die Summe der beiden Werte kann man über Gleichgewichtskonstante beschreiben:

$$-\lg K_w = pH + pOH \quad 8-19$$

pH-Wert eines $NaOH / H_2O$ Gemisches

Bei Natriumhydroxid handelt es sich um eine starke Base, d.h. sie liegt in Lösung vollständig dissoziiert vor. Es kann durch die $NaOH$ Konzentration direkt auf die OH^- Konzentration geschlossen werden (Gl. 8-20).



$$[NaOH] = [OH^-] \quad 8-21$$

Durch Anwendung von Gl. 8-19 kann nun der pOH Wert bestimmt werden, und über Gl. 2-19 kann auf den pH-Wert geschlossen werden. Um den pH-Wert eines beliebigen Gemisches berechnen zu können, ist es also immer notwendig die OH^- -Ionenkonzentration zu bestimmen.

pH-Wert eines NH_3/H_2O Gemisches

Wie in Kapitel 2.2 bereits erwähnt ist, dissoziiert Ammoniak teilweise in einer wässrigen Lösung:



Um alle Konzentrationen berechnen zu können benötigt man einige Zusammenhänge. Die Massenbeziehung beschreibt, dass während der Säure-Base-Reaktion keine Masse verloren gehen, oder erzeugt werden kann (Gl. 8-23). Das Ladungsgleichgewicht hingegen beschreibt, dass die Zahl der positiven Ladungsträger gleich der Zahl der negativen Ladungsträger sein muss (Gl. 8-24).

$$[NH_3] = [NH_3]_{Anfang} - [NH_4^+] \quad 8-23$$

$$[OH^-] = [NH_4^+] + [H_3O^+] \quad 8-24$$

Des Weiteren steht noch die Beziehung der Basenkonstante zur Verfügung:

$$K_B = \frac{[NH_4^+] \cdot [OH^-]}{[NH_3]} \quad 8-25$$

Gl. 8-23 in Gl. 8-25 eingesetzt ergibt:

$$K_B = \frac{[NH_4^+] \cdot [OH^-]}{[NH_3]_{Anfang} - [NH_4^+]} \quad 8-26$$

$$[OH^-] = \frac{[NH_3]_{Anfang} \cdot K_B}{[OH^-] + K_B} + \frac{K_w}{[OH^-]} \quad 8-27$$

Durch Umformen dieser Gleichung erhalten wir die endgültige, exakte Bestimmungsgleichung der OH^- Konzentration:

$$[OH^-]^3 + [OH^-]^2 K_B - [OH^-]([NH_3]_{Anfang} \cdot K_B + K_w) - K_B K_w = 0 \quad 8-28$$

Bei nicht zu geringer Konzentration kann nun der von der Autodissoziation des Wassers stammende Anteil an OH^- -Ionen vernachlässigt werden (Gl. 8-26).

$$[OH^-] = -0,5K_B + \sqrt{0,25K_B^2 + [NH_3]_{Anfang} \cdot K_B} \quad 8-29$$

pH-Wert Berechnung eines $NH_3/H_2O/NaOH$ Gemisches

Gl. 8-21 und Gl. 8-23 können nach wie vor verwendet werden, da bei Gemischen die Beziehungen für jeden Stoff einzeln gültig sind. Das Ladungsgleichgewicht muss um einen Term erweitert werden, da nun OH^- -Ionen auch aus der Dissoziation von $NaOH$ entstehen können:

$$[OH^-] = [NH_4^+] + [H_3O^+] + [Na^+] \quad 8-30$$

Wenn man nun diese Gleichungen in gleicher Weise umformt wie vorhin, erhält man:

$$[OH^-]^3 + [OH^-]^2(K_B - [NaOH]) - [OH^-]([NH_3]_{Anfang} \cdot K_B + K_B[NaOH] + K_W) - K_B K_W = 0 \quad 8-31$$

Wird nun der von der Autodissoziation des Wassers stammende Anteil wieder vernachlässigt erhält man Gl. 8-32.

$$[OH^-] = -0,5(K_B - [NaOH]) + \sqrt{0,25(K_B - [NaOH])^2 + ([NH_3]_A + [NaOH]) \cdot K_B} \quad 8-32$$

Temperaturabhängigkeit des pH-Wertes

Um die Temperaturabhängigkeit des pH-Wertes erfassen zu können, müssen mehrere, sich überlagernde Effekte berücksichtigt werden:

- Die Basenkonstante verändert sich mit der Temperatur.
- Die Dichte der Lösung verringert sich mit steigender Temperatur. Da die Konzentration in mol/l angegeben wird verringert sich somit auch der pH-Wert.
- Das Ionenprodukt des Wassers ist ebenfalls Temperaturabhängig. Nach Gl. 2-19 ändert sich somit auch der pH-Wert.

Die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante lässt sich nach Gl. 8-33 berechnen.

$$K = e^{\frac{\Delta G_0}{R_m T}} \quad 8-33$$

Die Gibbsche Energie (ΔG_0) besitzt eine Temperaturabhängigkeit:

$$\Delta G_0(T) = \Delta H_0(T) - T \cdot \Delta S_0(T) \quad 8-34$$

Die Standardentropieänderung (Gl. 8-35) und die Standardenthalpie-Änderung (Gl. 8-36) einer chemischen Reaktion lassen sich wie folgt berechnen:

$$\Delta S_0(T) = \sum v_i S_i^0(T)(\text{Produkte}) - \sum v_i S_i^0(T)(\text{Edukte}) \quad 8-35$$

$$\Delta H_0(T) = \sum v_i H_i^0(T)(\text{Produkte}) - \sum v_i H_i^0(T)(\text{Edukte}) \quad 8-36$$

Die Werte für die Standardbildungsenthalpie H_i^0 und die Standardentropien S_i^0 sind Tabellen zu entnehmen.

Konzentrationsabhängigkeit des pH-Wertes

Das Massenwirkungsgesetz gilt streng genommen nur für ideal verdünnte Lösungen. Die tatsächlich wirksame Konzentration ist bei realen Lösungen, aufgrund elektrostatischer Wechselwirkungen geringer. Um diesen Sachverhalt beschreiben zu können wird der Begriff der Aktivität eingeführt (Gl. 8-37). Bei nicht verdünnten Elektrolytlösungen müssen die Konzentrationen durch die Aktivitäten ersetzt werden.

$$a(X) = f(X) \cdot [X] \quad 8-37$$

Der Aktivitätskoeffizient $f(X)$ einer Komponente X beschreibt den Anteil der an einer Reaktion tatsächlich teilnehmenden Teilchen. $f(X)$ geht bei unendlicher Verdünnung gegen 1. Das reale Verhalten einer Lösung wird durch die Ionenstärke I (Gl. 8-38) verursacht.

$$I = 0,5 \cdot \sum [X_i] \cdot z_i^2 \quad 8-38$$

In Gl. 8-38 bedeutet z_i die Ladungszahl des Ions i .

Für die Aktivitätskoeffizienten f_i gilt bei geringer Ionenstärke ($I < 0,01$):

$$\lg f_i = -0,5 \cdot z_i^2 \sqrt{I} \quad 8-39$$

Bei Ionenstärken $0,01 < I < 0,1$ gilt Gl. 8-40.

$$\lg f_i = -0,5 \cdot \frac{z_i^2 \cdot \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \quad 8-40$$

Bei höheren Ionenstärken müssen die Aktivitätskoeffizienten experimentell bestimmt werden. Verwendet man nun die Aktivitäten, kommt man zur thermodynamischen Gleichgewichtskonstante K_a (Gl. 8-41). Diese Größe ist nur noch eine Funktion der Temperatur.

$$K_a = \frac{a(C)^\gamma \cdot a(D)^\delta}{a(A)^\alpha \cdot a(B)^\beta} \quad 8-41$$

Auch die exakte Definition des pH-Wertes bezieht sich auf die Aktivitäten (Gl. 8-42). Somit besitzt der pH-Wert neben der Temperaturabhängigkeit auch eine Konzentrationsabhängigkeit.

$$pH = -\lg a(H^+) \quad 8-42$$

Konzentrationsangaben

Aus praktischen Gründen soll die Konzentrationsangabe der Stoffe in Massenprozent erfolgen. Um den pH-Wert berechnen zu können wird jedoch die Konzentration in mol/l benötigt. Die Umrechnung erfolgt nach Gl. 8-43 für Ammoniak und nach Gl. 8-44 für Natriumhydroxid.

$$c_{NH_3} = \frac{w_{NH_3} \cdot \rho_{Ges}}{M_{NH_3} \cdot (1 + w_{NaOH})} \quad 8-43$$

$$c_{NaOH} = \frac{w_{NaOH} \cdot \rho_{Ges}}{M_{NaOH} \cdot (1 + w_{NaOH})} \quad 8-44$$

Dabei bezeichnet w die Konzentrationen in Massenprozent. Der Bezug dabei ist die Lösung ohne Natriumhydroxid (Gl. 8-45 und Gl. 8-46). M ist die Molmasse der Komponenten.

$$w_{NH_3} = \frac{m_{NH_3}}{m_{NH_3} + m_{H_2O}} \quad 8-45$$

$$w_{NaOH} = \frac{m_{NaOH}}{m_{NH_3} + m_{H_2O}} \quad 8-46$$

Um die Konzentrationen umrechnen zu können wird die Dichte der gesamten Lösung ρ_{Ges} benötigt. Mit ASPEN PLUS wurden die Dichten für verschiedene Konzentrationen in Abhängigkeit der Temperatur berechnet, danach konnte mit Hilfe von MODDE ein Fit erstellt werden (Gl. 8-47).

$$\rho_{Ges} = A + B \cdot [NH_3] + C \cdot T + D \cdot [NaOH] + E \cdot [NH_3]^2 + F \cdot [NaOH]^2 + G \cdot [NH_3] \cdot T + H \cdot [NH_3] \cdot [NaOH] + I \cdot [NaOH] \cdot T + J \cdot T^2 \quad 8-47$$

Die Werte der Konstanten sind in Tabelle 8-2 aufgelistet.

Tabelle 8-2: Konstanten zur Berechnung der Dichte

A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
1017,51	-429,91	-1,04	522,89	-49,91	-2189,38	-0,14	793,59	2,98	0,00

8.3 NaOH-Konzentrationsbestimmung in der reichen Lösung

Im Rahmen des Vorprojektes „InnovAP“ wurden von Kalkgruber (2009) Messdaten für die Leitfähigkeit von $NH_3 / H_2O / NaOH$ Gemischen ermittelt. Im Rahmen dieses Projektes (Wohlthan, 2001) wurden diese Messdaten bzgl. der NaOH-Konzentrationsbestimmung durch Leitfähigkeitsmessungen analysiert. Die zur Berechnung des pH-Wertes und der elektrischen Leitfähigkeit verwendeten Formeln sind in Anhang 8.1 und 8.2 zusammengefasst.

Kohlrausch'sches Quadratwurzelgesetz

Im Gegensatz zur elektrischen Leitung in Festkörpern wird in Elektrolytlösungen der Ladungstransport nicht durch frei bewegliche Elektronen, sondern durch positiv oder negativ geladene Ionen verursacht. Da in Elektrolytlösungen die spezifische Leitfähigkeit von der Anzahl der gelösten Ionen abhängig ist, wird die spezifische Leitfähigkeit auf die Stoffmengenkonzentration bezogen und wird mit folgender Gleichung definiert:

$$\Lambda_m = \frac{\kappa}{c} \quad 8-48$$

Um die Konzentrationsabhängigkeit der molaren Leitfähigkeit für starke Elektrolyte beschreiben zu können, hat Kohlrausch eine empirische Gesetzmäßigkeit gefunden (Gl. 8-49). Der Gültigkeitsbereich dieses Gesetzes ist $c < 0,1 \text{ mol/l}$.

$$\Lambda_m = \Lambda_m^\infty - k \cdot \sqrt{c} \quad 8-49$$

Die Konstante k wird als Kohlrauschkonstante bezeichnet und lässt sich nach folgender Gleichung berechnen:

$$k = 0,586 \cdot \frac{z^3 e F^2}{24 \pi R T \epsilon \epsilon_0} \cdot \sqrt{\frac{2}{\pi \epsilon \epsilon_0 R T}} \cdot \Lambda_m^\infty + \frac{z^2 e F^2}{3 \pi \eta} \cdot \sqrt{\frac{2}{\epsilon \epsilon_0 R T}} \quad 8-50$$

Λ_m^∞ entspricht der molaren Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung und wird als molare Grenzleitfähigkeit bezeichnet. Sie ist die Leitfähigkeit bei Abwesenheit aller interionischer Wechselwirkungen und ist damit eine charakteristische Größe der jeweiligen Ionensorte. Die molare Grenzleitfähigkeit kann nicht direkt gemessen werden, da bei unendlicher Verdünnung keine Leitfähigkeit mehr vorhanden ist (abgesehen von der Autodissoziation des Wassers). Durch Extrapolation kann sie jedoch bestimmt werden.

$H_2O / NaOH$ Gemisch

Abbildung 8-1 zeigt Messdaten der Leitfähigkeit reiner $NaOH / H_2O$ Gemische. Es wird nun überprüft ob die vorliegenden Messdaten mit der von Kohlrausch gefundenen Gleichung

beschrieben werden können. Wie bereits erwähnt, besitzt das Kohlrausch'sche Gesetz nur im Konzentrationsbereich $c < 0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ exakte Gültigkeit. Da es jedoch der einzig gefundene Zusammenhang ist, um die Leitfähigkeit zu berechnen wird es trotz Überschreitung des Gültigkeitsbereiches (20% NaOH entsprechen ca. 5 mol/l) versucht. Durch Einsetzen von Gl. 8-48 in Gl. 8-49 erhält man Gl. 8-51.

$$\kappa = c \cdot \Lambda_m^\infty - k \cdot \sqrt{c} \cdot c$$

8-51

Die Konstante k kann nun für die Messpunkte bei 25°C berechnet werden. Bei Gültigkeit des Gesetzes müssen die Werte übereinstimmen. Für die molare Grenzleitfähigkeit gilt bei 25°C $\Lambda_m^\infty = 248,1 \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ (Czeslik et al., 2007).

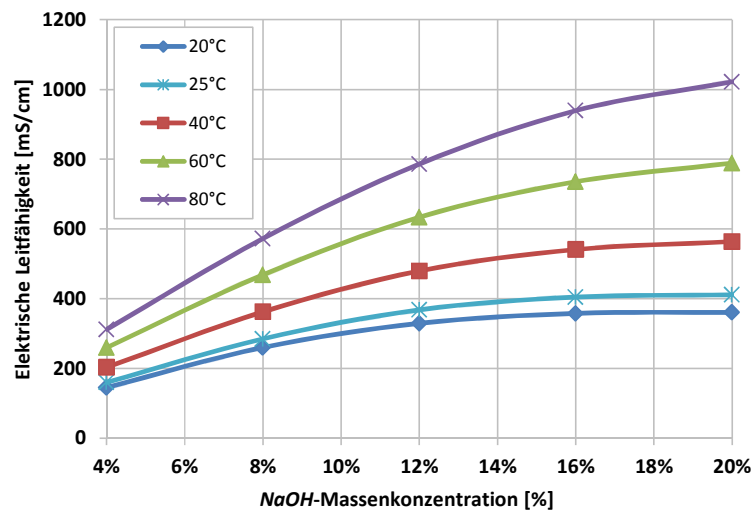


Abbildung 8-1: Gemessene elektrische Leitfähigkeit von NaOH in Wasser für verschiedene Temperaturen

Tabelle 8-3: Nach Gl. 8-51 berechnete Konstante für verschiedene NaOH-Konzentrationen bei 25°C und nach Gl. 8-50 berechneter Wert

NaOH-Massenkonzentration, % (Gl. 8-51)	k
4	0,000282
8	0,000240
12	0,000232
16	0,000234
20	0,000234
Mittelwert	0,000244
Berechneter Wert (Gl. 8-50)	0,000205

Aus Tabelle 8-3 wird ersichtlich, dass das Gesetz zumindest annähernde Gültigkeit besitzt, da die Abweichungen der Konstanten nicht zu groß sind. Im Umkehrschluss soll nun noch die Abweichung der elektrischen Leitfähigkeit bei Verwendung des Mittelwertes (bzw. des berechneten Wertes) überprüft werden.

Tabelle 8-4 zeigt, dass es bei der elektrischen Leitfähigkeit nur noch mäßige Übereinstimmung mit den Messwerten gibt. Besonders dann, wenn für κ der berechnete Wert verwendet wird gibt es erhebliche Abweichungen. Bei geringen NaOH Konzentrationen (bis ca. 8%) kann die Konzentration durch Messung der elektrischen Leitfähigkeit abgeschätzt werden. Bei höheren Konzentrationen ergeben sich aufgrund des Abflachens der Kurve sehr große Fehler.

Tabelle 8-4: Vergleich der elektrischen Leitfähigkeit der berechneten Werte mit den Messwerten bei 25°C

NaOH -Massen-konzentration, %	κ (berechnet mit Mittelwert für k , Tabelle 8-3), mS/cm	κ (berechnet mit $k=f(\text{NaOH})$, Tabelle 8-3), mS/cm	κ (Messwert), mS/cm
4 %	172	184	159
8 %	280	317	284
12 %	346	414	368
16 %	375	481	404
20 %	373	521	411

Bei Temperaturen abweichend von 25 °C ergeben sich noch weitere Probleme bei der Berechnung. Die molaren Grenzleitfähigkeiten sind nur für 25 °C tabelliert. Für andere Temperaturen müssen sie berechnet werden. Das Problem dabei sind die Beweglichkeiten. Nach Gl. 8-1 (siehe Anhang 8.1) setzt sich die molare Grenzleitfähigkeit aus den Ionengrenzleitfähigkeiten zusammen. Für NaOH werden die Beweglichkeiten von Na^+ und OH^- benötigt. Die Beweglichkeit von Na^+ kann problemlos nach Gl. 8-15 berechnet werden. Für OH^- allerdings, konnte aufgrund der Extraleitfähigkeit durch die Wasserstoffbrücken kein Zusammenhang gefunden werden. Detaillierte Beschreibung der Berechnung von Grenzleitfähigkeiten findet man im Anhang 8.1.

$\text{NH}_3 / \text{H}_2\text{O} / \text{NaOH}$ Gemisch

Für reine $\text{H}_2\text{O} / \text{NaOH}$ Gemische kann mit Gl. 8-51 die NaOH Konzentration zumindest im niedrigen Konzentrationsbereich abgeschätzt werden. Aufgrund der oben genannten Probleme bei Temperaturen abweichend von 25°C und der hohen Ungenauigkeiten wird jedoch an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass sich die Konzentrationsbestimmung durch Messung der elektrischen Leitfähigkeit nicht eignet. Der Vollständigkeit halber wird trotzdem noch die Vorgehensweise bei Dreistoffgemischen behandelt.

Bei $\text{NH}_3 / \text{H}_2\text{O} / \text{NaOH}$ Gemischen muss der Einfluss der NH_3 -Konzentration berücksichtigt werden. Dazu muss zuerst die NH_3 -Konzentration des Dreistoffgemisches bekannt sein. Eine Möglichkeit

die Konzentration zu bestimmen, besteht durch Verwendung von $NH_3 / H_2O / NaOH$ -Siedelinien. Es wird nun überprüft, ob die NH_3 -Konzentrationsbestimmung durch Messung der Temperatur und des Druckes möglich ist. Die Siedelinien verändern sich allerdings sehr stark mit der $NaOH$ Konzentration. Es müsste also zur Bestimmung der NH_3 -Konzentration bereits die $NaOH$ Konzentration bekannt sein. Wie aus Abbildung 2-6 ersichtlich wird, ist der mögliche Messfehler, bei Vernachlässigung des $NaOH$ Anteils, bei 60°C bereits erheblich.

Eine NH_3 -Konzentrationsbestimmung rein durch Messung der Temperatur und des Druckes ist also nicht möglich.

Des Weiteren wird Anhand der Messdaten von Kalkgruber (2009) überprüft, ob es überhaupt möglich ist, bei bekannter Ammoniakkonzentration die Leitfähigkeit des Dreistoffgemisches bestimmen zu können. Um den Einfluss der NH_3 -Konzentration auf die Leitfähigkeit abschätzen zu können, wurde eine Tabelle erstellt, die zeigt im welchen Verhältnis NH_4^+ -Ionen und Na^+ -Ionen in der $NH_3 / H_2O / NaOH$ Lösung vorliegen (Tabelle 8-5). Zur Berechnung wurden die Gleichungen aus Anhang 8.2 verwendet.

Tabelle 8-5: Konzentration der NH_4^+ - und der Na^+ -Ionen bei verschiedenen $NaOH$ -Konzentrationen

$w(NaOH)$	$[NH_4^+]$	$[Na^+]$
%	mol/l	mol/l
0,000	0,01910	0,000
0,002	0,00759	0,041
0,010	0,00179	0,203
0,040	0,00045	0,811
0,080	0,00023	1,610
0,120	0,00015	2,380
0,160	0,00011	3,105
0,200	0,00009	3,773

Hier wird der Verdrängungseffekt, den die starke Base $NaOH$ auf die schwache Base NH_3 ausübt, sehr gut verdeutlicht. Da NH_4^+ und Na^+ Beweglichkeiten im gleichen Größenordnungsbereich besitzen, und die NH_4^+ Konzentration vernachlässigbar gering ist wird angenommen, dass nur das Natriumhydroxid für die Leitfähigkeit der Lösung verantwortlich ist.

Abbildung 8-2 zeigt die gemessene Leitfähigkeit von $NH_3 / H_2O / NaOH$ Gemischen einmal mit, und einmal ohne Zugabe von Ammoniak. Dadurch wird ersichtlich, dass es eine erhebliche Änderung der Leitfähigkeit bei Zugabe von Ammoniak gibt. Durch die Zugabe von Ammoniak, ändert sich die Dichte des Gemisches, dadurch auch die Stoffmengenkonzentration und somit seine Leitfähigkeit.

Durch Gl. 8-44 (siehe Anhang 8.2) wird der Dichteinfluss auf die Stoffmengenkonzentration ersichtlich. Die Annahme, dass der Einfluss der Leitfähigkeit von Ammoniak rein auf der Dichteänderung basiert, wird in Tabelle 8-6 überprüft. Hier werden für 25°C die Leitfähigkeiten

nach Gl. 8-51 und 8-44 nachgerechnet. Für den Faktor k wird dabei der Mittelwert aus Tabelle 8-5 verwendet. Die Dichten der Gemische konnten mit ASPEN PLUS berechnet werden. Es wird ersichtlich, dass für Gemische ohne Ammoniak die Berechnung näherungsweise richtig ist (bei 4% NaOH). Für Dreistoffgemische allerdings sind die Abweichungen von den gemessenen Werten erheblich.

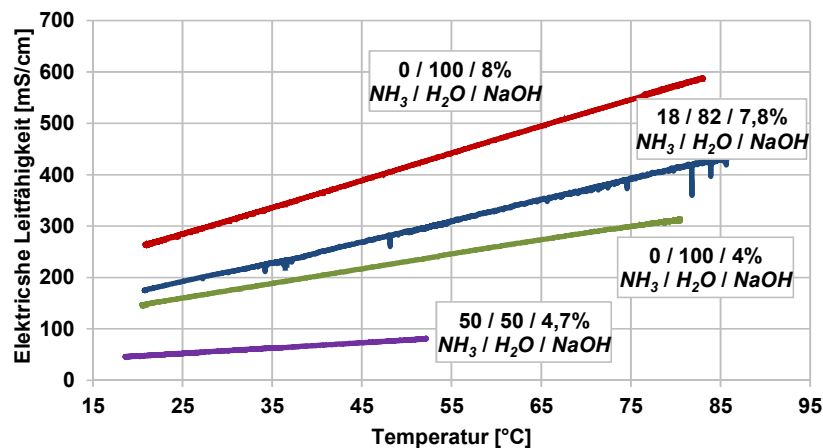


Abbildung 8-2: Gemessene elektrische Leitfähigkeit von Ammoniak-Wasser-Natriumhydroxid Gemischen (Kalkgruber, 2009)

Tabelle 8-6: Nachrechnung der Messpunkte von Kalkgruber (2009) bei 25°C

$w(\text{NH}_3)$	$w(\text{NaOH})$	Dichte [g/l]	$c(\text{NaOH})$ [mol/l]	Berechnete Leitfähigkeit, k [mS/cm]	Gemessene Leitfähigkeit, k [mS/cm]
0	0,080	1020	1,89	268	289
0,180	0,078	949	1,72	252	189
0	0,040	1010	0,97	167	157
0,500	0,047	818	0,92	160	51

Schlussfolgerung

Aus der Messdatenanalyse des vorangegangenen Kapitels lässt sich folgern, dass für reine $\text{NaOH} / \text{H}_2\text{O}$ Gemische eine grobe Abschätzung der Leitfähigkeit und zumindest im niederen Konzentrationsbereich auch eine Abschätzung der NaOH Konzentration möglich ist. Der Ammoniak einfluss bei Dreistoffgemischen bleibt allerdings ungeklärt. Aus diesem Grund wird von der NaOH Konzentrationsbestimmung mittels Leitfähigkeitsmessung abgesehen.

Eine andere Möglichkeit bestünde darin, dass bei Vorhandensein einer großen Anzahl an Messwerten mit Hilfe eines Fitting-Programms ein eigener empirischer Zusammenhang gefunden wird. Aus zeitlichen Gründen konnten jedoch keine umfangreichen Messungen durchgeführt werden.

Weiters wäre es auch möglich die NaOH Konzentration durch Messung des pH-Wertes zu bestimmen. Der Vorteil dabei wäre das Vorhandensein exakter Gleichungen. Probleme könnten sich allerdings dadurch ergeben, ein Messgerät zu finden, welches eine ausreichend hohe Genauigkeit und Auflösung bei pH-Werten größer 14 besitzt.

9 Nomenklatur

Komponenten:

ABS	Absorber
AWP	Absorptions-Wärmepumpe
CON	Kondensator
DEP	Dephlegmator
EVA	Verdampfer
GEN	Austreiber
HE	Heizstab
MEMB	Semipermeable Membrane
PT	Drucktransmitter
PUMP	Lösungsmittelpumpe
RAC	Kältemittelsammelbehälter
REC	Rektifikationskolonne
RSAC	Sammelbehälter für die reiche Lösung
RTH	Kältemitteldrossel
SAC	Lösungsmittelsammelbehälter
SHX	Lösungsmittelwärmetauscher
STH	Lösungsmitteldrossel

Indizes:

BRN	Sole
C	Kühlbetrieb
IN	Eintritt
LP	Niederdruck
OUT	Austritt
PSO	Arme Lösung
REF	Kältemittel
RSO	Reiche Lösung
SAT	Sättigungszustand
SNK	Kühlwasser
SRC	Heizwasser

Neue Energien 2020 - 4. Ausschreibung

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

Formelzeichen:

A	Fläche	m^2
c	Molare Konzentration	$mol \cdot l^{-1}$
c_p	Spezifische Wärmekapazität	$kJ \cdot (kg \cdot K)^{-1}$
COP	Leistungszahl	–
d	Durchmesser	m
e	Elementarladung	C
H	Höhe des Fallfilms	m
m	Masse	kg
$\dot{m}$	Massendurchfluss	$kg \cdot h^{-1}$
F	Faraday-Konstante	$C \cdot mol^{-1}$
f_i	Aktivitätskoeffizient	–
g	Fallbeschleunigung	$m \cdot s^{-2}$
K	Rauhigkeits-Faktor	–
k	Kohlrauschkonstante	–
K_a	Gleichgewichtskonstante	–
K_B	Basenkonstante	–
I	Ionenstärke	–
N_L	Avogadro-Konstante	$mol \cdot l^{-1}$
Nu	Nusselt-Zahl	–
P	Elektrische Leistung	W
p	Druck	bar
Pr	Prandtl-Zahl	–
R	Ionenradius mit Hydrathülle	m
Q	Leistung	W
R_m	Molare Gaskonstante	$J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$
Re	Reynolds-Zahl	–
T	Absolute Temperatur	K
t	Temperatur	$^{\circ}C$
UA	Produkt des Wärmedurchgangskoeffizienten und der Wärmeaustauschfläche	$W \cdot K^{-1}$
u_j^{∞}	Ionenbeweglichkeit	$m^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$
V	Volumendurchfluss	$l \cdot h^{-1}$
z	Ladungszahl	–
α	Wärmeübergangskoeffizient	$W \cdot (m^2 \cdot K)^{-1}$
ΔG_0	Freie Standardenthalpie	$J \cdot mol^{-1}$
ΔH	Lösungswärme	$J \cdot mol^{-1}$
ΔT	Temperaturunterschied	K
$\Delta \xi$	Entgasungsbreite	$kg \cdot kg^{-1}$
ϵ_0	Dielektrizitätskonstante des Vakuums	$As \cdot V^{-1} \cdot m^{-1}$
η	Dynamische Viskosität	$Pa \cdot s$
η_{ABS}	Absorber-Wirkungsgrad	–
κ	Elektrische Leitfähigkeit	$mS \cdot cm^{-1}$

Neue Energien 2020 - 4. Ausschreibung

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

Λ_m^∞	Molare Grenzleitfähigkeit	$\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$
λ	Wärmeleitzahl	$\text{W} \cdot \text{K}^{-1}$
$\lambda_{m,\infty}^+$	Ionengrenzleitfähigkeiten	$\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$
ν	Kinematische Viskosität	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
ν^+	Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen	–
ξ_{PSO}	Ammoniak-Konzentration der armen Lösung	$\text{kg} \cdot \text{kg}^{-1}$
ξ_{RSO}	berechnete Konzentration der nicht unterkühlten reichen Lösung	$\text{kg} \cdot \text{kg}^{-1}$
ξ_{RSO_THEOR}	berechnete Konzentration der unterkühlten reichen Lösung	$\text{kg} \cdot \text{kg}^{-1}$

10 Kontaktdaten

Technische Universität Graz

Institut für Wärmetechnik

Projektleiter: Ao.Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. René Rieberer

Inffeldgasse 25/B

8010 Graz

Tel.: +43 316 873-7302

Fax: +43 316 873-7305

E-Mail: rene.rieberer@tugraz.at

www.iwt.tugraz.at

IMPRESSUM

Verfasser

Technische Universität Graz
Institut für Wärmetechnik
Inffeldgasse 25/B, 8010 Graz
Tel.: +43 316 873-7302
Fax: +43 316 873-7305
E-Mail: rene.rieberer@tugraz.at
Web: www.iwt.tugraz.at

AutorInnen

René Rieberer
Oleksandr Kotenko
Harald Moser
Thomas Fenzl (Diplomand)

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