

Schlüsselwörter: Absorptionskälteanlagen, Wasser/Lithiumbromid, Sorptionskältetechnik

Ein Entwicklungsziel auf dem Gebiet der Absorptionskältetechnik besteht darin, durch die Realisierung eines Wasser-Lithiumbromid-Resorptionskälteprozesses nieder temperierte Abwärme zur Kälteerzeugung auf einem Nutztemperaturniveau knapp unter 0 °C auch mit Wasser/Lithiumbromid- Sorptionsprozesse nutzen zu können, da durch die Verwendung des Arbeitsstoffpaares Wasser/Lithiumbromid gegenüber Ammoniak/Wasser höhere Wärmeverhältnisse erreicht werden können. Innerhalb dieser Entwicklungsaufgabe wurde eine Versuchsanlage errichtet, die im ILK untersucht und vermessen wurde. Realisierte Kälteanlagen dieses Typs sind bisher am Markt nicht bekannt.

Cold Generation under 0 Degrees Celsius with a Water-Lithiumbromide Resorption Refrigerating Machine

Keywords: absorption refrigerating plants, water lithiumbromide, sorption refrigeration

The target of development in the area of absorption refrigeration is using low tempered waste heat to cold generation narrow under 0 degrees Celsius through realisation of a water lithiumbromide resorption refrigeration process because higher COP can be achieved with water lithiumbromide compared with ammonia water. In a development project a test plant was built, tested and measured in the ILK. Realised refrigerating plants of this type aren't known on the market till now.

Autor



Dipl.-Ing. Lutz Richter,
Institut für Luft- und
Kältetechnik Dresden

Kälteerzeugung unter 0 °C mit einer Wasser/Lithiumbromid-Resorptionskältemaschine

Ausgangslage

Normalkälte im Bereich um 0 °C wird im größeren Maße sowohl in der Lebensmittel- und Getränkeindustrie als auch in der Kühlung oder Milchkühlung benötigt. Fast ausschließlich werden zu deren Erzeugung Kompressionskälteanlagen verwendet. Steht jedoch Abwärme aus der Kraft-Wärme-Kopplung oder Produktionsprozessen zur Verfügung ist die Verwendung von Absorptionskälteanlagen eine energetisch und mittlerweile wirtschaftlich sehr sinnvolle Lösung. Marktverfügbar für um und unter 0 °C Nutztemperatur sind hier gegenwärtig nur NH₃/H₂O- Absorptionskälteanlagen. Gegenwärtig werden zwar auch wieder Entwicklungsanstrengungen hinsichtlich neuer Arbeitsstoffpaare unternommen, jedoch gehen die neuen Erkenntnisse noch nicht über den Stand der Arbeiten der achtziger und Anfang neunziger Jahre hinaus und bringen noch keine neuen Anlagengenerationen.

Auch das ILK ist an der Entwicklung von Ammoniak/Wasser- Absorptionskälteanlagen bis in den kleinen Leistungsbereich von rd. 15 kW Kälteleistung beteiligt. Neben Vorteilen besitzt das Arbeitsstoffpaar Ammoniak/Wasser jedoch gegenüber Wasser/Lithiumbromid auch Nachteile. Ein Vergleich beider Arbeitsstoffpaare führt zu folgenden Aussagen. Beide Arbeitsstoffpaare unterscheiden sich hinsichtlich der Heizmedientemperaturen für gleiche Kältenutztemperaturen nur unwesentlich voneinander. Theoretisch gibt es kleine Unterschiede, die sich jedoch in der praktischen Ausführung nivellieren. Bei Ammoniak/Wasser beispielsweise können im Generator durch die Realisierung einer Gegenströmung von Heizmedium und Lösung sich überschneidende Temperaturbänder ergeben. Bei Wasser/Lithiumbromid sind höhere Lösungsumläufe möglich, wodurch ohne größere energetische Nachteile ebenfalls bessere Heizmedientemperaturen erreicht werden können. Bei Ammoniak/Wasser-Absorptionskälteanlagen ist infolge der Kältemitteldampfdichte eine kompaktere Bauweise möglich. Jedoch ist Ammoniak giftig und in Grenzen explosiv. Daher sind bei Ammoniak-Wasser höhere Sicherheitsanforderungen einzuhalten. Die Anlagen-

kosten sind bei Verwendung von Ammoniak-Wasser ebenfalls höher als beim Arbeitsstoffpaar Wasser-Lithiumbromid, mit dem auch generell höhere Wärmeverhältnisse erreicht werden, da kein Aufwand für die Dephlegmation und Rektifikation des Kältemitteldampfes erforderlich ist. Jedoch können mit Wasser/Lithiumbromid in Absorptionskältekreisläufen nur minimale Kälteerzeugertemperaturen von 5 °C erreicht werden.

Durch die Verwendung eines weiteren Lösungsmittelkreislaufes im Kälteteil einer Sorptionskälteanlage sind aber Kälteerzeugertemperaturen knapp unter 0 °C in H₂O/LiBr-Sorptionskälteanlagen erreichbar. Die mögliche Kältenutztemperatur ist abhängig von der Heiz- und Rückkühltemperatur wie in Absorptionskälteanlagen, aber auch von der Kristallisationsgefahr des Lithium-Bromid-Salzes und der Auslegung des Lösungswärmeübertragers im Absorptionsteil.

Entwicklungsziel

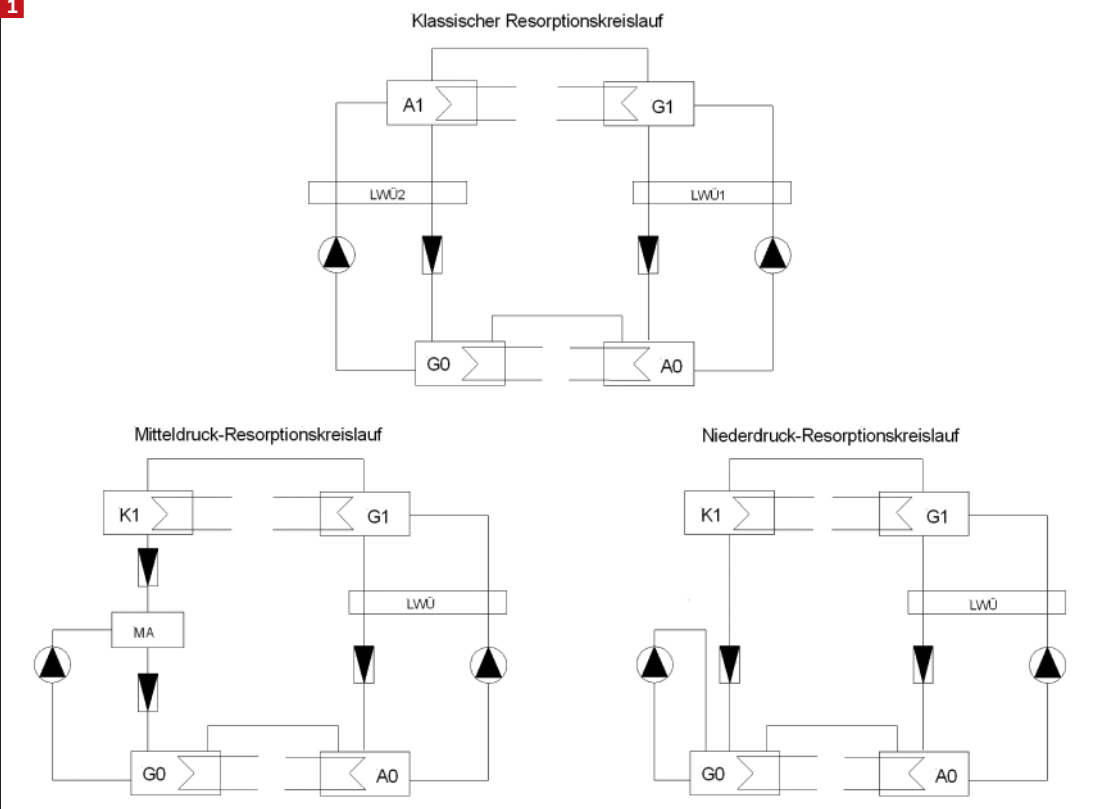
In den vergangenen Jahren wurden viele Anfragen aus Landwirtschaft und Lebensmittelindustrie insbesondere von potenziellen Betreibern mit Wärmeüberschuss aus Biogas- BHKW und mit Kältebedarf um 0 °C, Milchkühlung, Kühlung von Melkställen, Gemüsekühlung, Kühlungslagerung und Getränkekühlung, hinsichtlich eines möglichen Einsatzes von Absorptionskältemaschinen gestellt.

Da Wasser/Lithiumbromid- Absorptionskältemaschinen im Leistungsbereich bis hinunter zu 15 kW Kälteleistung verfügbar sind, Beispiel Kooperation ILK und Fa. EAW Baureihe WEGRACAL – derzeit kleinste Anlage Typ SE 15, und eine Nachfrage nach einer Kälteerzeugung knapp unter 0 °C mit nieder temperierter Heizwärme (BHKW-Kopplung) und hohem Wärmeverhältnis besteht, ergab sich die Motivation der Nutzung der Technologie der SE-Baureihe zur Realisierung eines modifizierten Prozesses, einer Resorptionskältemaschine.

H₂O-LiBr- Resorptionskreisprozesse

In Abb. 1 sind unterschiedliche Varianten der Gestaltung von H₂O-LiBr- Resorptionskreisläufen dargestellt. Im klassischen Re-

1



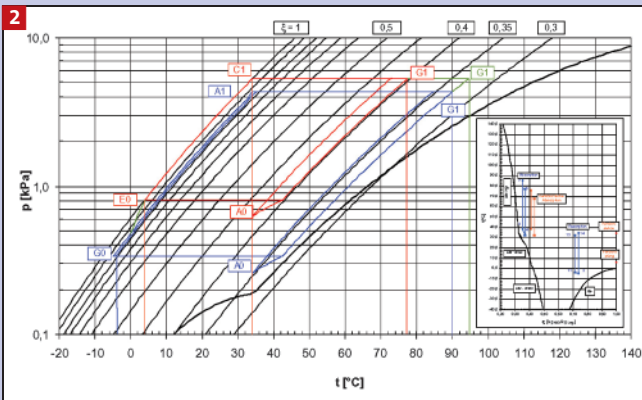
1 Mögliche Gestaltungen des H₂O/LiBr-Resorptionskreisprozesses

sorptionskreislauf werden im Kälteteil der Kondensator durch einen Absorber (so genannter Resorber) und der Verdampfer durch einen Entgaser (so genannter Desorber) ersetzt. Zwischen diesen beiden Apparaten zirkuliert wie im Absorptionsteil auch eine Lösung. Durch den zusätzlichen Lösungskreis werden Hoch- und Niederdruck gesenkt. Dies kann der Abb. 2 entnommen werden, in dem der Ab- (blau) sowie der klassische (rot) und modifizierte (grün) Resorptionskreisprozess im log p – t – und Schmelzkurviendiagramm dargestellt sind. Es ist ersichtlich, dass zur Erreichung einer tieferen Kältetemperatur die Generator-temperatur von ca. 80 °C auf 90 °C steigen muss. Besteht das Ziel, die vorhandenen Absorptionskälteanlagen ohne größere Modifikationen als Resorptionskälteanlagen nutzen zu können, und nimmt man einen etwas höheren Hochdruck und dadurch eine nochmals 4 K höhere Generator-temperatur in Kauf, kann der zusätzliche Lösungsumlauf auf einen Umlauf am Entgaser beschränkt bleiben, der Kondensator behält im Kälteteil seine Funktion. Kältemittelkondensat und kalte arme Lösung des Kälteteils müssen nun so gemischt werden, dass keine Einfriergefahr für das Kältemittel besteht. Dies kann auf einem Mitteldruckniveau in einem Mischabsorber oder direkt im Entgaser geschehen. Die letzte Variante unterscheidet sich kaum von einer Absorp-

tionskälteanlage und wurde Niederdruck-Resorptionskreislauf genannt (in Abb. 2 grüne Linie). Aus Abb. 2 ist ebenfalls ersichtlich, dass die Gefahr im Resorptionskreislauf in der erhöhten Kristallisationsgefahr besteht. Die Einhaltung einer minimal zulässigen Kälte-träger-temperatur zur Sicherheit gegenüber Einfrieren der Lösung ist problemlos möglich, genügend Abstand zum Gefrierpunkt ist vorhanden. Jedoch ist im betrachteten Betriebspunkt der Abstand der kalten armen Lösung zur Kristallisationslinie nicht sehr groß. Dies gilt es im Anlagenbetrieb und den weiteren Untersuchungen zu beachten.

Theoretische Optimierungsrechnungen ergaben, dass der klassische Resorptionsprozess infolge des Nichtvorhandenseins von freiem Kältemittel in seinen Drücken sehr stark von der Einfüllkonzentration und den Temperaturen der externen Medien abhängig ist. Temperaturänderungen bedingen Konzentrationsänderungen in allen Teilströmen und eine Betriebsdruckverschiebung. Jedoch ist das theoretische Wärmeverhältnis (ohne Berücksichtigung von Spritzverlusten und Verlusten wie Wärmebrücken) nicht sehr sensibel gegenüber Druckänderungen und liegt bei ca. 0,7. Da die Absorberleistung und der Absorptionswirkungsgrad mit fallendem Niederdruck sinken (Absorberleistung rd. 30 % bei

2



2 Darstellung des Ab- sowie des klassischen und modifizierten Resorptionskreisprozesses im log p – t – und Schmelzkurviendiagramm

0,2 kPa Drucksenkung), muss der Absorber größer ausgelegt werden, will man gleiche Leistungen erzielen.

Bei den modifizierten Resorptionskreisläufen kann der zusätzliche Zwischenwärmeübertrager entfallen. Die Lösungswärme von Wasser in der Lösung reduziert zwar die Kälteleistung aber infolge des Wegfalls der Verluste in einem zusätzlichen Absorber, die dort durch den Absorptionswirkungsgrad gekennzeichnet werden, ist das theoretische Wärmeverhältnis in den modifizierten Resorptionskreisläufen etwas größer als in dem klassischen, 0,72 gegenüber 0,7.

Testanlage

Für die Untersuchung wurde ein Prüfling einer H₂O-LiBr-Resorptionskälteanlage basierend auf die Absorptionskälteanlage SE15 aufgebaut, die als RE 15 bezeichnet wurde. Die Versuchsanlage besitzt eine Kälteleistung von 15 kW. Bei Kühlwassertemperaturen von 26 °C im Eintritt und 31 °C im Austritt sowie Heizmedientemperaturen von 95 °C im Eintritt und 85 °C im Austritt wird der Kälteträger (Sole) von 4 °C auf 0 °C abgekühlt. Die interne Temperaturen wurden wie folgt festgelegt: Verdampfungstemperatur $t_0 = -4$ °C, die Absorptions- bzw. Kondensationstemperatur $t_{Abs,ND} = 32$ °C/ $t_{Abs,HD} = t_c = 34$ °C und die Generatortemperatur $t_G = 85$ °C. Mit der relativ geringen Generatortemperatur wird ein erhöhter spezifischer reicher Lösungsumlauf von 37 in Kauf genommen. Die Berechnung des theoretischen Wärmeverhältnisses ergibt 0,69.

Gegenüber der SE15 wurden in der RE15-Versuchsanlage die Wärmeübertragerflächen im Absorber A0 um 75 %, im Generator G1 um 39 %, im Resorber/Kondensator A1 11 % und im Desorber/Entgaser G0 um 48 % erhöht. Abb. 3 zeigt das RI- Schema und die Ansicht der Resorptionstestanlage. Mit der Versuchsanlage sind die Betriebsweisen Absorptions-, klassischer und modifizierter Resorptionsbetrieb möglich.

Untersuchungsschwerpunkte

Die Untersuchungsschwerpunkte lagen in

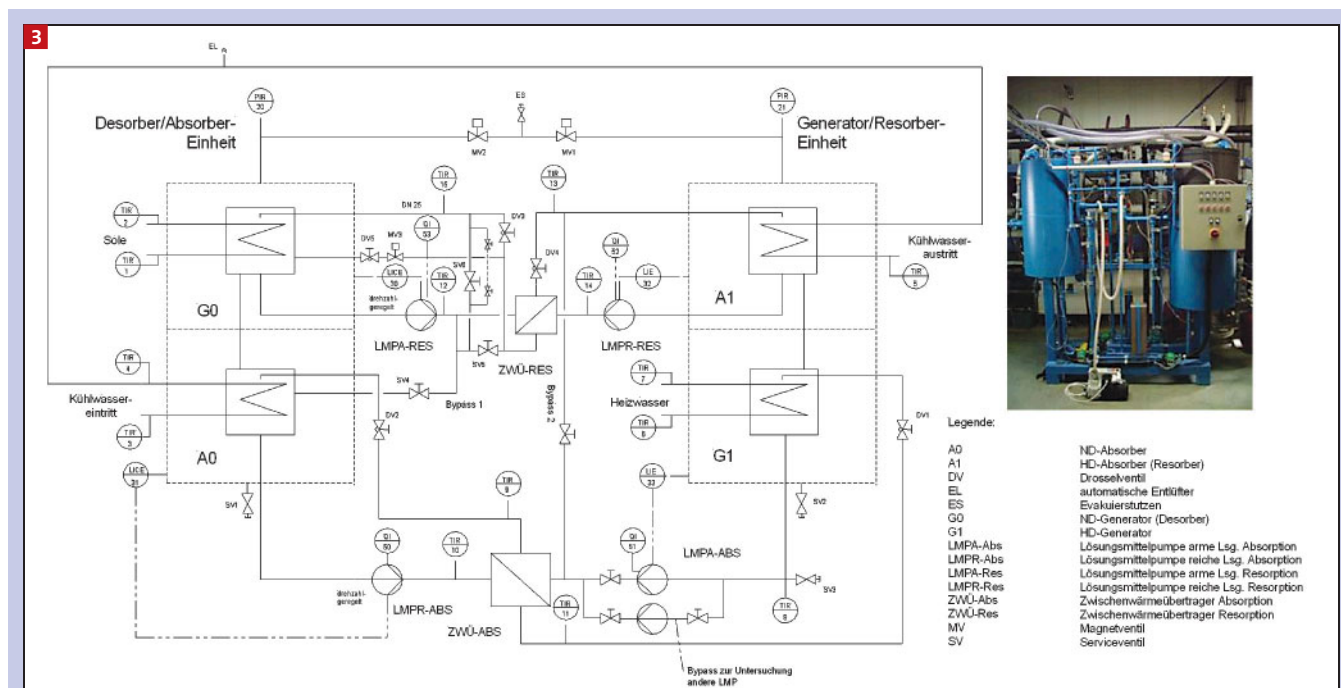
- Erprobung des Mischabsorptionsbetriebes (Stabilisierung Resorptionsprozess, Speicherung freien Kältemittels) und Vergleich mit klassischem Resorptionskreislauf
- Untersuchung des Kristallisationsrisikos in H₂O-LiBr- Resorptionskälteanlagen und der möglichen Verwendung von Inhibitoren
- Untersuchung des Kreisprozesses und Leistungsvermessung des Prüflings
- Untersuchung einer einfachen Anlagenmodifikation zur Nutzung der SE15 als RE15
- Untersuchung der Kältemittleinspritzung in den Entgaser mit Mischabsorption
- Erprobung einer einfachen, kostengünstigen Pumpenregelung
- Erprobung eines umweltverträglichen Korrosionsinhibitors
- Kontrolle von Füllstandsverlagerungen bei unterschiedlichen Betriebsbedingungen (Resorptionsbetrieb)

- Einfluss der Einfüllkonzentration auf die Betriebsdrucklage

Ergebnisse der Vermessung

Mit der Versuchsanlage wurde die prinzipielle Funktionstüchtigkeit der Resorptionskälteanlage nachgewiesen. Es wurden Kältenutztemperaturen von bis zu -4 °C erzeugt. Jedoch konnten bei höheren Heizmedientemperaturen und Kältetemperaturen unter -1 °C noch keine stabilen Betriebsbedingungen infolge beginnender Kristallisationserscheinungen gesichert werden. Die erreichten Wärmeverhältnisse lagen in Abhängigkeit der Kältetemperatur zwischen 0,6 und 0,7.

Nach Inbetriebnahme und Füllstandseinstellungen wurde die Versuchsanlage im Absorptionsbetrieb vermessen. Die Kälteleistung lag erwartungsgemäß über der Leistung der SE15, mit abnehmender Heizwassereintrittstemperatur um 10...50 %, da die Wärmeübertrager der RE15 größer ausgelegt wurden. Das Wärmeverhältnis erreichte ähnliche Werte zwischen 0,7 und 0,75. Mit steigendem Volumenstrom der reichen Lösung im Absorptionskreis steigt die Kälteleistung und sinkt das Wärmeverhältnis, als optimaler Wert wurden für den Lösungsvolumenstrom 470 l/h festgelegt. Die Ergebnisse aus Abb. 4, in der die Kälteleistung und das Wärmeverhältnis des Prüflings bei klassischem und modifiziertem Resorptionsbetrieb in Abhängigkeit der Kälteträgeraustrittstemperatur dargestellt sind, bestätigen die theoretische Berech-



3 RI – Schema und Ansicht der Resorptionstestanlage

nung, dass der Mischabsorptionsbetrieb (schwarze Linien), Niederdruckresorptionskreislauf der Abb. 1, um 10% höhere Kälteleistungen und um 15...20% höhere Wärmeverhältnisse als der klassische Resorptionsbetrieb erreicht. In Abb. 4 betrug die Heizwassereintrittstemperatur 90 °C und die Kühlwassereintrittstemperatur 26 °C. Aus den Abb. 5 und 6 werden die Kälteleistung und das Wärmeverhältnis des Prüflings in Abhängigkeit der Kälteertragsausstrittstemperatur für den modifizierten Resorptionsbetrieb dargestellt. Bei tieferen Heizwassereintrittstemperaturen (80 °C und 85 °C) wurden problemlos Soleausstrittstemperaturen von - 4 °C erreicht, natürlich bei reduzierter Kälteleistung. Im Auslegungspunkt

konnte noch nicht die avisierte Kälteleistung von 15 kW sondern nur rd. 13 kW erzielt werden. Die - 4 °C wurden stabil, reproduzierbar und auch über mehrere Stunden (z.B. 8 h) automatisch realisiert. Bei höheren Heizwassereintrittstemperaturen wie bspw. bei 90 °C betrug die minimal mögliche Kälteertragsausstrittstemperatur - 2 °C, bei 95 °C 0 °C. Unterhalb dieser beiden Werte machte sich Kristallisation bemerkbar, jedoch nicht schlagartig sondern langsam mit einer Reduzierung des Lösungsvolumenstroms. Im Betrieb der Versuchsanlage war ausreichend Zeit vorhanden, durch Anheben der Kälteertragsausstrittstemperatur der Kristallisation entgegen zu wirken. Alle bisherigen praktischen Messungen wurden ohne

Zugabe von Kristallisationsinhibitoren durchgeführt.

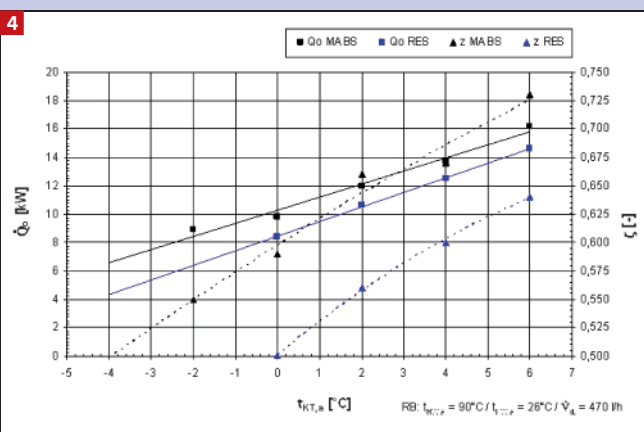
Weitere Ergebnisse des Untersuchungsprogramms bestehen in

- der Realisierung eines stabileren Betrieb der modifizierten Resorptionsanlage bei Mischabsorptionsbetrieb gegenüber klassischem Resorptionsbetrieb
- der erfolgreichen Verwendung eines umweltverträglichen, ungiftigen Korrosionsinhibitors in Kopplung mit einem Inhibitor gegen Kupferkorrosion
- der Stabilisierung des pH-Wertes des Arbeitsstoffpaares zur Verhinderung von Geleebildung
- einem verbesserten Anlagenbetrieb durch eine stabil arbeitende und einfache Pumpenregelung mit Pulsweitenmodulation
- der Bestätigung der ILK-internen Berechnungsalgorithmen für den kombinierten Wärme- und Stoffübergang bei der Absorption und Desorption auch bei tiefen und höheren Drücken
- in der Einsparung von Bauteilen

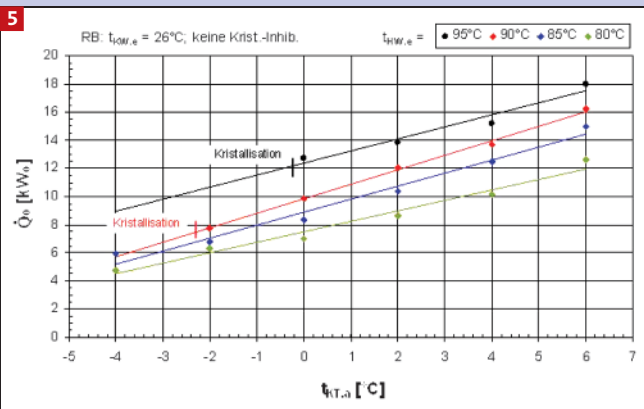
Fazit und Ausblick

Mit der Untersuchung wurde der erfolgreiche Nachweis der Funktionalität und der Betriebssicherheit des Resorptionskreisprozesses erbracht. Es sind Kälteertragsausstrittstemperaturen bis - 4 °C möglich. Durch die Erprobung unterschiedlicher Betriebsvarianten konnte eine einfache Anlagengestaltung gefunden werden. Eine einfache Umrüstung von Absorptions- in Resorptionskälteanlagen ist möglich. Bei höheren Heiztemperaturen und Kälteertragsausstrittstemperaturen unter - 1 °C existieren jedoch teilweise noch instabile Betriebsbedingungen. In näherer Zukunft bestehen die Aufgaben in einer weiteren Optimierung des Betriebsregimes und der Verbesserung der Kälteleistung sowie in der Optimierung der Verwendung von Additiven zur Reduzierung der Kristallisationsgefahr.

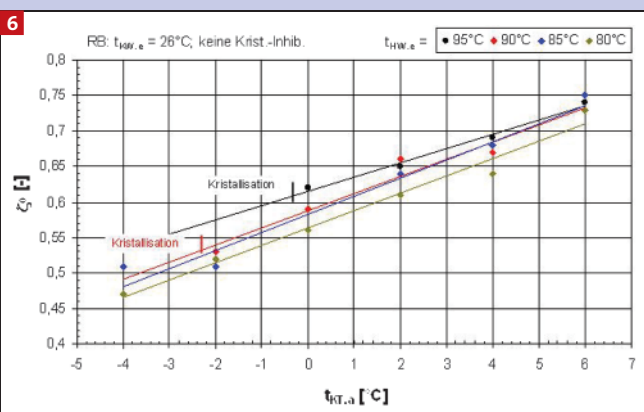
Vortrag, gehalten auf der Deutsche Kälte-Klima-Tagung 2007 in Hannover



4 Vergleich der Kälteleistung des Prüflings bei klassischem und modifiziertem Resorptionsbetrieb in Abhängigkeit der Kälteertragsausstrittstemperatur



5 Kälteleistung des Prüflings in Abhängigkeit der Kälteertragsausstrittstemperatur für modifizierten Resorptionsbetrieb



6 Wärmeverhältnis des Prüflings in Abhängigkeit der Kälteertragsausstrittstemperatur für modifizierten Resorptionsbetrieb