

# Abschlussbericht

zum Forschungsvorhaben:

# "Entwicklung eines Absorptionskälteaggregates kleiner 5 kW Kälteleistung (AKA5)"

Förderkennzeichen:	0327381C
Zuwendungsempfänger:	Technische Universität Ilmenau Fakultät für Maschinenbau Fachgebiet Thermo- und Magnetofluiddynamik
Laufzeit des Vorhabens:	01.05.2005 bis 30.09.2008

Bearbeiter:	PD DrIng. habil. Salman Ajib DiplIng. Wolfgang Günther
Fachgebietsleiter:	UnivProf. DrIng. rer. nat. habil. André Thess

**Abgabetermin:** 30.09.2008

### Vorwort

Die Kältetechnik hat eine große Bedeutung in verschiedenen Einsatzgebieten. Sie ist für die Lösung der Energie- und Versorgungsprobleme sowie für die Rationalisierung der Produktion dringend erforderlich. Deswegen ist die Forschung auf diesem Gebiet auch eine Notwendigkeit, damit diese Technik ihre Entwicklung und ihre Effektivität wirtschaftlich und umweltfreundlich aufrechterhalten kann. Dieser Fakt erfordert, dass dem energetischen, ökonomischen und ökologischen Aufwand zur Erzeugung der notwendigen Kälte eine besondere Beachtung gewidmet werden muss.

Herkömmliche Kälteerzeugungsanlagen arbeiten mit relativ hohem innerem Wirkungsgrad, die Antriebsenergie muss jedoch in Kraftwerken verlustreich erzeugt und über weite Strecken transportiert werden. Der Einsatz thermischer Kompressoren stellt eine Möglichkeit zur Nutzung anfallender Abwärme, Solarenergie und Fernwärme dar. Für viele Anwendungsfälle in der Kälte- und Klimatechnik bieten die kontinuierlichen Absorptionskältemaschinen gut angepasste Lösungen.

Im Bereich der Klimatisierung von Ein- und Mehrfamilien Wohnungen bieten sich Kälteerzeugungsanlagen im Kleinleistungsbereich (1 bis 5 kW) an. Diese Kälteleistung wird konventionell meistens durch Splitkompressionskälteanlagen zur Verfügung gestellt. Als Alternative dafür bieten sich die Absorptionskälteanlagen an, die aber in diesem Leistungsbereich nicht auf dem Markt verfügbar sind. Deswegen bestand das Ziel dieses Vorhaben darin, im Kälteleistungsbereich kleiner 5kW eine solare Klimaanlage zur thermisch angetriebenen Kälteerzeugung für kleinere Gebäude (Einfamilien-, Ferienhäuser u. ä.) zu entwickeln und als Funktionsmuster aufzubauen und zu testen, um später als Prototypanlage beim Industriepartner zu fertigen.

Das Gesamtziel wurde durch enge Zusammenarbeit der Projektpartner, EAW Energieanlagenbau GmbH, Westenfeld, ILK Dresden, Institut für Luft und Kältetechnik Dresden und die Technische Universität Ilmenau, Fachgebiet Thermo- und Magnetofluiddynamik, Arbeitsgruppe Kälte- und Klimatechnik verfolgt und zum größtenteils erreicht.

In diesem Bericht werden die Hauptergebnisse der Untersuchungen an den gebauten Funktionsmustern dargestellt, ausgewertet und Aufschlüsse daraus abgeleitet. Die Untersuchungen haben gezeigt, dass durch den Industriepartner EAW Energieanlagenbau GmbH, Westenfeld aufgebaute 5 kW Absorptionskältemaschine mit dem Arbeitsstoffpaar H<sub>2</sub>O/LiBr der Auslegungsdaten entspricht. So könnte man eine Kälteleistung in Höhe von 4,5 kW bei einer Austreibungstemperatur von 95 °C, Kühlwassertemperatur von 33 °C und Verdampfungstemperatur von 13 °C erreichen. Das Wärmeverhältnis betrug dabei 0,68.

Weiterhin wurden im Laufe des Projektes einige Verbesserungsvorschläge bezüglich der Gestaltung der Anlage abgeleitet und beim Aufbau des zweiten Funktionsmusters berücksichtigt. Damit wurde die Kältemaschine kompakter und preisgünstiger (durch Ersparnis beim Baumaterial).

Ein weiterer Schwerpunkt bei den Untersuchungen war der Einfluss des Inertgases auf die Kälteleistung und Effektivität der Maschine. Die Untersuchungsergebnisse haben bestätigt, dass die Inertgase diese gravierend vermindern und zwar bis zu 20% oder mehr.

Die Voruntersuchungen des neuen Arbeitsstoffpaares Aceton/Zinkbromid haben gezeigt, das der Einsatz dieses Arbeitsstoffpaares beim Vorhandensein von hohen Antriebstemperaturen (mehr als 70 °C) energetisch nicht effektiv ist. Deswegen wurden die weiteren Untersuchungen mit dem konventionellen Arbeitsstoffpaar H<sub>2</sub>O/LiBr weitergeführt.

Das Vorhaben wurde vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technology (BMWi) gefördert und vom Projektträger Jülich ständig unterstützt. An dieser Stelle möchten die Autoren sich bei beiden Einrichtungen recht herzlich bedanken. Einen besonderen Dank gebührt dabei Herrn Gehrmann, Herrn Dr. Börner, Herrn Hebestreit und Frau Keller. Einen weiteren Dank gilt auch den Projektpartnern EAW Energieanlagenbau GmbH, Westenfeld und ILK Dresden für die gute Zusammenarbeit.

# Inhaltsverzeichnis

1	Aufgabenstellung	4
2	Stand der Technik und Entwicklung auf dem Gebiet der solar betriebenen AKM kleiner Leistung	7
2.1	Entwicklungsstand auf dem Gebiet der AKM kleiner Leistung	7
2.2	Aktueller Stand industriell gefertigter AKM kleiner Leistung	9
2.3	Zusammenfassung über Entwicklungstendenzen	10
3	Untersuchung möglicher Arbeitsstoffpaare	11
3.1	Arbeitsstoffpaar Aceton/Zinkbromid	11
3.1.1	Darstellung der physikalischen und thermodynamischen Stoffdaten von Aceton	12
3.1.2	Darstellung der physikalischen und thermodynamischen Stoffdaten des Arbeits- stoffpaares Aceton/Zinkbromid	13
3.1.3	Vermessung einer AKA SE 15 mit Aceton/Zinkbromid	22
3.1.4	Vermessung des Lösungswärmetauschers	27
3.1.5	Vermessung eines Rohrbündelwärmetauschers mit verschiedenen Arbeitsstoffpaaren	36
3.1.6	Analyse der Materialverträglichkeit	42
3.1.7	Sicherheitstechnische Anmerkungen	48
3.2	Arbeitsstoffpaar Wasser/Lithiumbromid (ILK)	50
3.3	Zusammenfassender Vergleich der unterschiedlichen Arbeitsstoffpaare	50

# Die Abschnitte 4 bis 7 sind vertraulich.

4	Untersuchungen zur Inertgasabführung	. 54
4.1	Untersuchungen zur Inertgasproblematik bei Aceton/Zinkbromid (AKA SE 15)	. 54
4.2	Untersuchungen zur Inertgasproblematik bei Wasser/Lithiumbromid (AKA 5)	. 59
4.2.1	Bestimmung der Leckrate	. 59
4.2.2	Bekannte Methoden zur Inertgasabführung	. 62
4.2.3	Versuchsaufbau zur Inertgasabführung	. 65
4.2.4	Darstellung des Versuchs- und Untersuchungsprogramms	. 68
4.2.5	Ergebnisse der Testreihen	. 69
4.2.5.1	Einfluss des Inertgases auf die Leistung der AKA5	. 69
4.2.5.2	Beurteilung der Inertgasabführung mittels Strahldüsen	. 71
5	Kreisprozessberechnung	. 74
5.1	Berechnungsbedingungen	. 74
5.2	Berechnungen	. 74
5.2.1	Arbeitsstoffpaar Aceton/Zinkbromid, wassergekühlte AKA5	. 74
5.2.2	Arbeitsstoffpaar Aceton/Zinkbromid, luftgekühlte AKA5	. 79

6	Auslegungsberechnungen	81					
6.1	Arbeitsstoffpaar Aceton/Zinkbromid, luftgekühlt	81					
6.1.1	Externe Kreisläufe	81					
6.1.2	Wärmeübertrager	84					
6.1.3	Verteilungseinrichtung	97					
6.1.4	Zusammenbauskizze	. 106					
7	Darstellung des Versuchs- und Untersuchungsprogramms	. 107					
7.1	Ermittlung der optimalen internen Volumenströme	. 108					
7.2	Ergebnisse der Vermessung der wassergekühlten AKA 5	. 110					
8.	Zusammenfassung	. 117					
9.	Quellenverzeichnis	. 118					
10.	Anhang	. 120					
Anhang	Anhang 1: Ergebniskontrollbericht						
Anhang	Anhang 2: Physikalische und thermodynamische Stoffdaten von Aceton						

# 1 Aufgabenstellung

Die dynamische wirtschaftliche Entwicklung südlicher Regionen sowie steigende Komfortansprüche lassen den Klimakältebedarf weltweit ansteigen. Weitere Ursachen liegen in der immer besseren Wärmedämmung der Gebäude zur Verringerung des Heizwärmebedarfs, der zunehmenden Verwendung von Glas in der Architektur sowie steigenden internen Lasten in den Gebäuden aufgrund umfangreicher technischer Ausstattung.

Die jährlichen Zuwachsraten betragen zum Teil über 10 %. Wie die folgende Abb. 1 zeigt, nahm die Produktion von Kleinklimageräten (RAC + PAC) in den letzten 5 Jahren stark zu. So hat sich die Produktion in China vom Jahr 2000 bis 2005 mehr als verdoppelt.





Abb. 1: Produktion von Airconditioning (RAC + PAC) /1/

Laut einer EU-Studie zum Thema "Energieeffizienz bei Raumklimageräten" (siehe Tab. 1) nimmt der Trend zu Raumklimageräten auch europaweit stark zu. 1996 waren im gesamten EU-Raum 7,4 Mio. Raumklimageräte mit einem Gesamtenergieverbrauch von rund 12 TWh im Einsatz. Die Studie geht davon aus, dass sich dieser Verbrauch bis zum Jahr 2020 auf 44,4 TWh erhöhen wird.

EU-Land/Jahr	1990	1996	2010	2020
Österreich	68,6	121,3	235,0	364,5
Frankreich	331,6	1.782,1	5.517,2	8.975,5
Deutschland	155,9	672,4	1.914,0	3.197,3
Griechenland	208,0	1.006,6	2.281,3	3.478,6
Italien	761,0	4.494,1	5.743,6	7.033,9
Portugal	162,4	713,8	1.806,8	2.552,2
Spanien	-	2.496,4	9.366,4	15.146,6
England	120,0	446,0	1.135,7	1.783,8
andere EU-Länd.	119,6	443,5	1.159,1	1.897,7
EU gesamt	1.927,9	12.176,2	29.159,1	44.430,2

#### Tab. 1: Entwicklung des Energiebedarfs [in GWh] für Raumklimageräte in den EU-Staaten /2/

Zurzeit werden zur Kühlung und Klimatisierung von Gebäuden und Räumen vorrangig Kompressionskältemaschinen (KKM) eingesetzt. Bei Raumklimageräten kleiner Leistung (ca. 2 bis 5 kW) handelt sich ausschließlich um derartige Kältemaschinen. Sie weisen zwei große Nachteile auf – ihren hohen Stromverbrauch und ihren negativen Einfluss auf die Umwelt.

Die früher ozonschädlichen Kältemittel dieser Anlagen werden nach und nach durch FCKWfreie Ersatzstoffe substituiert, die jedoch auch nicht gänzlich unproblematisch für das Erdklima sind. Der hohe Stromverbrauch führt zum einen zur erhöhten Emission von CO<sub>2</sub>-Gasen, die auf Grund der weltweiten Erwärmung der Erdoberfläche ebenfalls zur Klimabeeinflussung beitragen. Zum anderen verursacht der Stromverbrauch Probleme bei der Stromversorgung, da er gerade zu Spitzenlastzeiten abgerufen wird. Es kann zu regionalen Engpässen kommen, die bis zur Unterbrechung des Stromnetzes führen können.

Eine umweltfreundlichere Lösung wäre der Einsatz von Adsorptions- oder Absorptionskälteanlagen. Diese nutzen zur Kälteerzeugung überschüssige Abwärme aus industrieller Produktion bzw. niedertemperierte Wärme, wie z. B. Fernwärme oder solare Wärme. Gerade der Einsatz von solar gewonnener Wärme wäre von hohem Nutzen. Sie hätte nicht nur den Vorteil, dass es sich dabei um eine umweltschonende Bereitstellung von Energie handelt, sondern auch, dass sie zeitlich mit dem Kältebedarf fast exakt zusammenfällt. Da der Strombedarf in der Regel weniger als 1 % der Kälteleistung beträgt, trägt sie entscheidend zur Reduzierung der Spitzenlast in Stromnetzen bei.

Traditionell werden Absorptionskälteanlagen für den Bereich mittlerer Leistungen (ab 100 kW aufwärts) bis hin zu sehr großen Kälteleistungen (Megawattbereich) sowie extrem kleinen Kälteleistungen (< 100 W) für Kühlschränke mit jeweils speziellen Technologien entwickelt. Für den dazwischen liegenden Bereich sind in den letzten Jahren Entwicklungen durchgeführt

worden. Die kleinsten Leistungen liegen etwa bei 10 kW. Für den Bereich unterhalb 5 kW besteht eine Marktlücke.

Damit eröffnet sich ein großes Feld für solargetriebene Absorptionskältemaschinen (AKM) kleiner Leistung unter Verwendung von konventionellen Flachkollektoren. Als besonders interessantes Marktsegment für den Einsatz der Technologie bieten sich Niedrigenergiehäuser an, in denen sehr häufig Solaranlagen (mit ungenützten Überschüssen im Sommer) vorhanden sind.

Das Ziel des vorliegenden Forschungsprojektes besteht darin, ein Funktionsmuster eines Absorptionskälteaggregates mit einer Kälteleistung  $\leq$  5 kW zu entwerfen (AKA5), zu bauen und experimentell zu erproben. Der vorgesehene Einsatzbereich dieser Kältemaschine liegt in der Klimatisierung von Räumen bis hin zu Einfamilienhäusern und anderen kleinen Gebäuden.

Die Herausforderung besteht darin, eine kostengünstige und zuverlässige Lösung zu erarbeiten. Es kann sowohl die maßstäbliche Verkleinerung größerer Geräte als auch die maßstäbliche Vergrößerung der kleinen Aggregate als Lösungsweg ausgeschlossen werden. Neue technische und technologische Ansätze sind erforderlich.

## <u>Bemerkung</u>

Die Schwerpunkte:

- Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde und
- Planung und Ablauf des Vorhabens

wurden im Bericht des Projektpartners ILK Dresden dargestellt. Deswegen wird an dieser Stelle darauf verzichtet.

## 2 <u>Stand der Technik und Entwicklung auf dem Gebiet der solar betriebenen AKM</u> <u>kleiner Leistung</u>

Solar betriebene Absorptionskälteanlagen kleiner Leistung sind bislang relativ wenig realisiert worden. Das liegt vor allem daran, dass es in diesem Leistungssektor kaum industriell gefertigte Absorptionskältemaschinen existieren. Diese befinden sich entweder in der Entwicklung, sind Prototypen oder haben die Erprobungsphase erreicht.

In den beiden folgenden Abschnitten soll der bisherige Entwicklungsstand näher betrachtet werden.

## 2.1 Entwicklungsstand auf dem Gebiet der AKM kleiner Leistung

Die hauptsächliche Entwicklung erfolgt in drei Richtungen der Kältetechnik:

- der Entwicklung von Absorptionskältemaschinen mit herkömmlichen Arbeitsstoffpaaren H<sub>2</sub>O/LiBr bzw. NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O (AbKM)
- der Entwicklung von Diffusion-Absorptionskältemaschinen (DAKM) sowie
- der Entwicklung von Adsorptionskältemaschinen (AdKM)

Die offenen sorptionsgestützten Kälteanlagen – so genannte DEC-Anlagen (Desiccative and Evaporative Cooling) - sollen hier nicht weiter betrachtet werden.

In der nachfolgenden Tab. 2 ist der aktuelle Entwicklungsstand kleiner AKM dargestellt.

Wie ersichtlich existieren bereits zwei Absorptionskältemaschinen (AbKM) auf Basis Wasser/Lithiumbromid am Markt. Das sind zum einen die Kältemaschine der Fa. EAW Energieanlagenbau Westenfeld (15 kW) und die Kältemaschine der Fa. Phönix Sonnenwärme AG aus Berlin (10 kW).

Absorptionskältemaschinen im unteren Leistungsbereich von 3...5 kW, so wie sie zur Kühlung in einem Einfamilienhaus oder einzelner Räume benötigt werden, sind zur Zeit nicht auf dem Markt. Eine erste interessante Entwicklung ist seitens der Fa. Rotartica in Spanien zu verzeichnen. Das Gerät befindet sich noch in der Erprobungsphase. Ein weiteres Gerät dieser Leistungsklasse, allerdings mit dem Arbeitsstoffpaar Ammoniak/Wasser betrieben, ist von der österreichischen Fa. Pink entwickelt und ein erstes Modell für eine Demonstrationsanlage gefertigt worden. Sollten diese Kältemaschinen ihre Funktionsfähigkeit unter Beweis stellen, so ist eine hohe Akzeptanz zu erwarten, da der Bedarf derartiger kleiner Geräte rapide ansteigt (siehe Abb. 1).

Im Bereich der Diffusionsabsorptionskältetechnik (DAKM) sind seitens der FH Stuttgart und der Fa. SolarFrost aus Graz erste positive Forschungsergebnisse erzielt worden. Allerdings haben diese Kältemaschinen noch keine Marktreife erreicht.

Fortgeschrittener sind dagegen die Bemühungen im Bereich der Adsorptionskältetechnik (AdKM). Hier planen die Firmen Sortech aus Deutschland und ClimateWell aus Schweden ihre Geräte im Leistungsbereich von ca. 10 kW bereits in den Markt einzuführen.

Тур	Hersteller	Leistung	Austreiber	Medien	Marktreife	COP	Bemerkung	Nettopreis
AbKM	EAW Westenfeld, (Deutschland)	15 kW	80-90 °C	H2O/LiBr	ja	>0,75	Rückkühlung über Kühlturm	14.900€
AbKM	Phönix AG Berlin (Deutschland)	10 kW	70-95 °C	H2O/LiBr	ja	>0,78	Rückkühlung über Kühlturm	6.000 bis 8.000 €
АЬКМ	Interotex / Rotartica, Research center Ikerlan (Spanien)	4,5 kW	80-120 °C	H2O/LiBr	geplant	0,70	keine Lsg Pumpe und Kühlturm erforderlich, interne und externe Auf- stellung,	6.525 € für Referenz- projekte
AbKM	Universität Polytechnic Catalunya Terressa (Spanien)	3 kW	70-95 °C	H2O/LiBr	nein	~ 0,40	luftgekühlter Absorber und Kondensator	
DAKM	FH Stuttgart Polytecnic (Deutschland)	3 kW 10 kW	70-120 °C	NH3/H2O	nein	~ 0,20		
DAKM	SolarFrost Graz (Österreich)	2 kW	75 °C	NH3/H2O	nein		modifizierter Bypass	
AbKM	Joanneum Research Graz (Österreich)	10 kW	80-110 °C	NH3/H2O	nein		-20 bis 10 °C	
AbKM	AOSOL und Institut INETI (Portugal)	6 kW	100-120 °C	NH3/H2O	nein		luftgekühlt	
AbKM	PinkChiller (Österreich)	6 kW	80 °C	NH3/H2O	Pilotanlage	0,75	Anlage mit 10 kW seit 2003 im Test	
AdKM	Sortech Halle/Freiburg (Deutschland)	10 kW	75-80 °C	H2O/Silikagel	geplant	0,60		4.000 bis 6.000 €
AdKM	ClimateWell Hängersten Solar energie research Center (Schweden)	10 kW 20 kW	70-100 °C	H2O/LiCl	geplant	0,77	mit chemischen Speicher für Kühlen und Heizen	
AdKM	Sweat research center ECN, Petten (Niederlande)	200 1000 W	80-90 °C	H2O/Na2S	nein		mit chemischen Speicher	

Tab. 2: Entwicklungsstand kleiner thermisch angetriebener Kältemaschinen (≤ 15 kW)

## 2.2 Aktueller Stand industriell gefertigter AKM kleiner Leistung

Wie bereits erwähnt existieren nur zwei Absorptionskältemaschinen auf dem Markt. Beide Geräte befinden sich in einer Feldtestphase und haben in mehreren Projekten ihre Funktionsfähigkeit unter Beweis gestellt. Zurzeit werden die Vorbereitungen für eine industrielle Serienfertigung getroffen.

Die Kältemaschine der Fa. EAW wurde bereits 9 Mal in Deutschland für den Anwendungsbereich der solaren Kühlung verkauft und ist somit mit der Markteinführung am weitesten fortgeschritten.



Abb. 2: Absorptionskältemaschine der Fa. EAW Energieanlagenbau Westenfeld GmbH

Technischen Daten der Phönix Kältemaschine:



Abb. 3: Absorptionskältemaschine der Fa. Phönix Sonnenenergie AG, Berlin

## 2.3 Zusammenfassung über die Entwicklungstendenzen

Mit Hilfe von Sonnenwärme Kälte zu erzeugen, ist ein faszinierendes Konzept. Dabei fallen Angebot und Nachfrage zeitlich genau zusammen, denn Klimatisierung wird dann benötigt, wenn die Sonne am heißesten scheint. Doch trotz dieser vielversprechenden Voraussetzungen steckt die Technologie "noch in den Kinderschuhen", wie Dr. Hans-Martin Henning vom Fraunhofer Institut ISE in Freiburg sagt /3/.

Bei den derzeit errichteten Anlagen handelt es sich fast ausschließlich um Großprojekte. Nach Aussage von Henning ist jede der derzeit rund 85 Pilotanlagen zur solaren Kühlung in Europa ist ein Unikat. Kein Wunder, dass Wirtschaftlichkeit trotz der im Vergleich zur klassischen Kompressionskälte niedrigeren Betriebskosten momentan noch kein Thema ist. Die Investitionskosten für den Kälteanteil sind 2-2,5 mal höher und dann kommt noch die Solartechnik hinzu. Damit kann sich die Anlage während ihrer Lebensdauer (15 – 20 Jahre) kaum amortisieren. Dies wird sich erst dann ändern, wenn die Anlagen weiter standardisiert werden und der Planungsaufwand geringer ist.

Im kleinen Leistungsbereich von 10...15 kW ist das Angebot an Kältemaschinen noch zu gering und im unteren Leistungsbereich von 3...5 kW bislang technisch noch nicht ausgereift. So existieren zurzeit nur Feldtestanlagen, in denen das Zusammenspiel zwischen Solarthermieund Kälteanlage genauer untersucht wird. Die Zukunft der solar angetriebenen Kälteanlagen kleiner Leistung liegt im Angebot von Komplettsystemen, wie sie seit Jahren in der Solarthermie der Fall sind. Dies hätte den Vorteil einer höheren Kosteneffizienz sowie einer Vereinfachung der Installierung.

Vorerst aber sind noch größere Anstrengungen bei der Entwicklung von Absorptionskälteaggregaten kleiner Leistung erforderlich. Eine einfache Skalierung der AKM großer Leistung (> 300 kW) oder sehr kleinen (< 100 kW für Kühlschränke) ist nicht möglich. Der Schwerpunkt der zukünftigen Entwicklung liegt einerseits in der Weiterentwicklung der einzelnen Komponenten, andererseits in der Anpassung der Systemtechnik.

Des Weiteren muss auch der Einsatz von anderen Arbeitsstoffpaaren auf ihre Einsetzbarkeit erforscht werden. Dazu zählt auch die in dieser Arbeit untersuchte Aceton/Zinkbromid-Lösung.

## 3 Untersuchung möglicher Arbeitstoffpaare

Alle auf dem Markt befindlichen Ab- und Adsorptionskältemaschinen weisen den Nachteil auf, dass sie zur Erzielung eines hohen Wirkungsgrades mit Antriebstemperaturen ab 85 °C aufwärts betrieben werden und so die Nutzung der Solarenergie als Wärmequelle einschränken. So ist die Nutzung niedertemperierter Wärme < 75 °C, wie sie durch Standard-Flachkollektoren erzeugt wird, nicht oder nur bedingt nutzbar. Neue Stoffpaarungen können an dieser Stelle für den Einsatz der Solarenergie von Interesse sein. Aus diesem Grund wurde insbesondere das Arbeitsstoffpaar Aceton/Zinkbromid näher untersucht. Für dieses Arbeitsstoffpaar spricht die geringe Verdampfungstemperatur des Kältemittels Aceton. Erste Voruntersuchungen fanden an der TU Ilmenau, Fachgebiet Thermo- und Magnetofluiddynamik seit 2000 statt /5/. Es ist damit zu rechnen, dass Austreibungstemperaturen unter 60 °C erreicht werden können.

## 3.1 Arbeitsstoffpaar Aceton/Zinkbromid

Die Bestandteile dieses Arbeitsstoffpaares sind einmal das Lösungsmittel Aceton als Kältemittel, Summenformel:  $C_3H_6O$  sowie das Salz Zinkbromid, Summenformel: ZnBr<sub>2</sub>, als Sorptionsmittel. Aus der Literatur sind zwar die Eigenschaften der beiden einzelnen Komponenten bekannt, für die Lösung allerdings existieren keinerlei Angaben. Hierzu mussten umfangreiche Arbeiten durchgeführt werden.

Zunächst wurden theoretische Ermittlungen der chemischen, physikalischen und thermodynamischen Stoffdaten des reinen Acetons /6/ sowie experimentelle Untersuchungen der Stoffdaten des Aceton/Zinkbromid-Gemisches /5/ durchgeführt. Anschließend wurden die so erhaltenen Stoffdaten durch Versuche überprüft und mit den theoretischen Werten verglichen /4/. So wurde in mehreren Testreihen mit unterschiedlichen Medien (Wasser, Aceton/Zinkbromid-Lösung, Wasser/Lithiumbromid-Lösung) die Wärmeübertragung in einem Rohrbündelwärmetauscher untersucht /7/ und letztendlich das neue Arbeitsstoffpaar in der Versuchskälteanlage an der TU Ilmenau getestet (siehe Abb. 4 und Abb. 5).



Abb. 4: Versuchskälteanlage an der TU Ilmenau



Abb. 5: Versuchsstand Rohrbündelwärmetauscher an der TU Ilmenau

Zur besseren Anwendbarkeit in Berechnungsprogrammen wurden für die theoretischen und experimentellen ermittelten Stoffdaten Korrelationsgleichungen aufgestellt, die mit hinreichender Genauigkeit die Stoffwerte wiedergeben. Im nachfolgenden sind einzelne Werte und die dafür aufgestellten Korrelationsgleichungen aufgeführt.

## 3.1.1 Darstellung der physikalischen und thermodynamischen Stoffdaten von Aceton

Charakteristische Stoffkonstanten des reinen Acetons finden sich im VDI-Wärmeatlas /9/. Es sind:

-	kritische Temperatur	$T_C$	=	508,1 K	(234,95 °C)
-	kritischer Druck	<b>p</b> c	=	47,0 bar	
-	kritisches Volumen	$V_{\text{C}}$	=	209,0 cm <sup>3</sup>	/mol
-	kritischer Realgasfaktor	$Z_{C}$	=	0,232	
-	azentrischer Faktor	ω	=	0,304	
-	Siedepunkt	$T_S$	=	329,2 K	(56,05 °C)
-	Schmelztemperatur	$T_m$	=	178,2 K	(-94,95 °C)

Alle anderen zur Berechnung erforderlichen Stoffdaten des Kältemittels Aceton wurden von Schmidt in /6/ berechnet und sind in /8/ veröffentlich worden. Im Anhang 1 sind auszugsweise die wichtigsten Stoffwerte tabellarisch aufgeführt.

Die grundlegenden Stoffdaten für dieses neue Arbeitsstoffpaar wurden durch Al-Najjar /5/ experimentell ermittelt und in /8/ veröffentlicht. Um die Richtigkeit dieser Stoffwerte zu belegen, wurden neuere Untersuchungen, teilweise durch die TU Ilmenau aber auch durch das ILK Dresden durchgeführt. Um diese Stoffdaten effektiv in Rechen- und Auslegungsprogrammen zu nutzen, wurden empirische Berechnungsformeln in Abhängigkeit von der Temperatur und der ZnBr<sub>2</sub>-Konzentration in /10/ abgeleitet.

Im Folgenden sind sämtliche aktualisierte Stoffwerte in Tabellenform wiedergegeben und die zugehörigen Berechnungsgleichungen aufgeführt. Des Weiteren wird auf einige Abweichungen bei den Untersuchungsergebnissen eingegangen.

# a) <u>Dichte</u>

Die Dichte der Aceton/Zinkbromid-Lösung nach /5/ wurde aufgrund von Nachmessung an der TU Ilmenau aktualisiert (es ergaben sich je nach Konzentration bis zu 25 % kleinere Werte).

Temperatur [°C]	25	30	35	40	45	50	55	60			
Acetonanteil [%]		[g/cm³]									
30	1,951	1,938	1,925	1,912	1,899	1,886	1,873	1,860			
35	1,771	1,758	1,745	1,732	1,719	1,706	1,693	1,680			
40	1,614	1,601	1,588	1,575	1,562	1,549	1,536	1,524			
45	1,479	1,466	1,453	1,440	1,427	1,414	1,401	1,388			
50	1,364	1,351	1,338	1,325	1,312	1,299	1,287	1,274			
55	1,268	1,255	1,242	1,229	1,216	1,203	1,191	1,178			
60	1,189	1,176	1,163	1,151	1,138	1,125	1,112	1,099			
65	1,126	1,113	1,101	1,088	1,075	1,062	1,049	1,036			
70	1,078	1,065	1,052	1,039	1,026	1,013	1,000	0,987			

Tab. 3: Dichte der Aceton/Zinkbromid-Lösung

Berechnungsformel /10/:  $\rho = a + b \cdot T + c \cdot X_{\kappa}^{3}$ Variablen: T [°C]; X [% ZnBr<sub>2</sub>/Lsg.] Konstanten: a = 1,051385 b = -0,002577258 c = 0,00000475227Korrigierter Wert:  $X_{\kappa} = \frac{X^{0.93}}{0.885}$ 

Temperatur [°C]	25	30	35	40	45	50	55	60			
Acetonanteil [%]		[kJ/kg·K]									
30	1,018	1,023	1,028	1,033	1,038	1,044	1,049	1,055			
35	1,078	1,084	1,089	1,095	1,101	1,107	1,113	1,119			
40	1,140	1,147	1,153	1,160	1,166	1,173	1,180	1,187			
45	1,204	1,212	1,219	1,226	1,234	1,241	1,249	1,256			
50	1,270	1,278	1,286	1,294	1,302	1,310	1,319	1,327			
55	1,335	1,344	1,353	1,362	1,371	1,380	1,389	1,399			
60	1,400	1,409	1,419	1,429	1,439	1,449	1,459	1,470			
65	1,462	1,472	1,483	1,494	1,505	1,516	1,527	1,539			
70	1,521	1,532	1,544	1,555	1,567	1,579	1,592	1,604			

#### b) Spezifische Wärmekapazität

Tab. 4: Spezifische Wärmekapazität der Aceton/Zinkbromid-Lösung

Berechnungsformel /10/:

$$c_p = \frac{1}{a + b \cdot T + c \cdot X^2}$$

Variablen: T [°C]; X [% ZnBr<sub>2</sub>/Lsg.] Konstanten: a = 0,60901191b = -0,000977949c = 0,00008121438

Seitens ILK Dresden wurden ebenfalls Untersuchungen zur spezifischen Wärmekapazität durchgeführt. Wie der Tab. 5 zu entnehmen ist, lagen die Werte vom ILK Dresden ca. 18 bis 49 % höher als die Werte der TU IImenau. Ausgehend von experimentellen Untersuchen an einem Rohrbündelwärmetauscher (siehe nächstes Kapitel) muss man aber eher davon ausgehen, dass die Werte der TU IImenau näher an der Realität liegen.



Die nebenstehende Abb. 6 zeigt die unterschiedlichen Messergebnisse der Versuchsreihen bei drei verschiedenen Konzentrationen von ZnBr<sub>2</sub> in der Lösung.

Abb. 6: Vergleich der Messreihen TU und ILK

		spez Wärme	ekapazität cp	Abweichung ILK zu TU		
Konz. ZnBr2	Temp.	TU Ilmenau	ILK Dresden	absolut	prozentual	
[%]	[°C]	[kJ/kg·K]	[kJ/kg·K]	[kJ/kg·K]	[%]	
40%	18,03	1,3863	1,6548	0,2685	19,37%	
40%	23,03	1,3958	1,6539	0,2581	18,49%	
40%	28,02	1,4054	1,6858	0,2804	19,95%	
40%	33,02	1,4151	1,7207	0,3056	21,60%	
40%	38,02	1,4250	1,7523	0,3273	22,97%	
40%	43,01	1,4349	1,7892	0,3543	24,69%	
40%	48,01	1,4451	1,8313	0,3862	26,72%	
40%	53,00	1,4553	1,8776	0,4223	29,02%	
40%	58,00	1,4658	1,9221	0,4563	31,13%	
40%	62,99	1,4763	1,9680	0,4917	33,31%	
40%	67,99	1,4871	2,0245	0,5374	36,14%	
40%	72,99	1,4980	2,0636	0,5656	37,76%	
40%	77,98	1,5090	2,0950	0,5860	38,83%	
50%	18,03	1,2588	1,5710	0,3122	24,80%	
50%	23,03	1,2666	1,5764	0,3098	24,46%	
50%	28,02	1,2745	1,6010	0,3265	25,62%	
50%	33,02	1,2825	1,6300	0,3475	27,10%	
50%	38,02	1,2905	1,6547	0,3642	28,22%	
50%	43,01	1,2987	1,6878	0,3891	29,96%	
50%	48,01	1,3070	1,7246	0,4176	31,95%	
50%	53,00	1,3154	1,7607	0,4453	33,85%	
50%	58,00	1,3239	1,7977	0,4738	35,79%	
50%	62,99	1,3325	1,8358	0,5033	37,77%	
50%	67,99	1,3413	1,8818	0,5405	40,30%	
50%	72,99	1,3501	1,9151	0,5650	41,85%	
50%	77,98	1,3591	1,9488	0,5897	43,39%	
60%	18,03	1,1315	1,4875	0,3560	31,46%	
60%	23,03	1,1378	1,4992	0,3614	31,76%	
60%	28,02	1,1442	1,5182	0,3740	32,69%	
60%	33,02	1,1506	1,5412	0,3906	33,95%	
60%	38,02	1,1571	1,5574	0,4003	34,60%	
60%	43,01	1,1637	1,5866	0,4229	36,34%	
60%	48,01	1,1704	1,6183	0,4479	38,27%	
60%	53,00	1,1771	1,6440	0,4669	39,67%	
60%	58,00	1,1839	1,6733	0,4894	41,34%	
60%	62,99	1,1908	1,7039	0,5131	43,09%	
60%	67,99	1,1978	1,7390	0,5412	45,18%	
60%	72,99	1,2048	1,7664	0,5616	46,61%	
60%	77,98	1,2119	1,8027	0,5908	48,75%	

Tab. 5: Tabellarischer Vergleich der spezifischen Wärmekapazität der<br/>beiden Messreihen TU und ILK

Temperatur [°C]	25	30	35	40	45	50	55	60
Acetonanteil %				[mPa	·s]			
30	265,988	191,995	141,009	105,373	80,119	61,983	48,791	39,077
35	62,056	48,590	38,541	30,969	25,208	20,786	17,363	14,693
40	19,035	15,869	13,361	11,363	9,760	8,468	7,420	6,567
45	7,402	6,466	5,694	5,054	4,523	4,080	3,711	3,402
50	3,519	3,178	2,890	2,646	2,440	2,265	2,118	1,993
55	1,972	1,822	1,693	1,584	1,490	1,411	1,344	1,288
60	1,256	1,177	1,110	1,052	1,002	0,960	0,925	0,895
65	0,876	0,829	0,789	0,753	0,722	0,695	0,672	0,653
70	0,646	0,616	0,589	0,564	0,542	0,522	0,503	0,487

Tab. 6: Dynamische Viskosität der Aceton/Zinkbromid-Lösung

Berechnungsformel /5/:

$$\eta = \sum_{i=0}^{2} \sum_{j=0}^{3} \boldsymbol{a}_{ij} \cdot \boldsymbol{T}^{i} \cdot \boldsymbol{X}^{j}$$

Variablen: T [°C]; X [% ZnBr<sub>2</sub>/Lsg.]

## d) Wärmeleitfähigkeit

Temperatur [°C]	25	30	35	40	45	50	55	60
Acetonanteil [%]				[W/r	m·K]			
30	0,0983	0,0968	0,0953	0,0938	0,0923	0,0908	0,0893	0,0878
35	0,1036	0,1021	0,1006	0,0991	0,0976	0,0961	0,0946	0,0931
40	0,1087	0,1072	0,1057	0,1042	0,1027	0,1012	0,0997	0,0982
45	0,1136	0,1121	0,1106	0,1091	0,1076	0,1061	0,1046	0,1031
50	0,1182	0,1167	0,1152	0,1137	0,1122	0,1107	0,1092	0,1077
55	0,1227	0,1212	0,1197	0,1182	0,1167	0,1152	0,1137	0,1122
60	0,1269	0,1254	0,1239	0,1224	0,1209	0,1194	0,1179	0,1164
65	0,1308	0,1293	0,1278	0,1263	0,1248	0,1233	0,1218	0,1203
70	0,1345	0,1330	0,1315	0,1300	0,1285	0,1270	0,1255	0,1240

Tab. 7: Wärmeleitfähigkeit der Aceton/Zinkbromid-Lösung

 $\lambda = \boldsymbol{a} + \boldsymbol{b} \cdot \boldsymbol{T} + \boldsymbol{c} \cdot \boldsymbol{X}^{1,5}$ Berechnungsformel /10/:

> Variablen: T [°C]; X [% ZnBr<sub>2</sub>/Lsg.] Konstanten: a = 0,15613b = -0,0003c = -0,000086

Die Wärmeleitfähigkeit nach der obigen Formel basiert auf theoretischen Berechnungen in /10/. Seitens ILK Dresden fand eine experimentelle Überprüfung dieser Werte statt. Dabei ergaben sich nur geringfügige Abweichung (siehe Tab. 8) von ca. 6 bis 10 %. Man kann davon ausgehen, dass mit einer geringfügig besseren Wärmeübertragung als theoretisch ermittelt zu rechnen ist.

		Wärmeleit	fähigkeit λ	Abweichung ILK zu TUI			
Konz. ZnBr2	Temp.	TU Ilmenau	ILK Dresden	Absolut	prozentual		
[%]	[°C]	[W/m⋅K]	[W/m·K]	[W/m⋅K]	[%]		
40%	30,37	0,12526	0,13271	0,00745	5,95%		
40%	49,96	0,11939	0,12696	0,00757	6,34%		
50%	30,37	0,11661	0,12395	0,00734	6,29%		
50%	49,96	0,11074	0,11941	0,00867	7,83%		
60%	30,37	0,10705	0,11526	0,00821	7,67%		
60%	49,96	0,10117	0,11192	0,01075	10,63%		

## Tab. 8: Tabellarischer Vergleich der Wärmeleitfähigkeit der beiden Messreihen TU und ILK

Temperatur [°C]	25	30	35	40	45	50	55	60
Acetonanteil %				[mt	bar]			
30	72,4	91,7	114,9	142,7	175,7	214,4	259,1	310,4
35	95,2	120,2	150,6	187,0	230,3	281,2	340,5	408,7
40	121,8	153,6	192,2	238,6	293,7	358,8	434,9	522,8
45	151,9	191,2	238,9	296,2	364,6	445,4	539,9	649,6
50	184,4	231,7	289,1	358,1	440,4	537,6	651,61	784,1
55	218,0	273,5	340,7	421,5	517,6	631,3	764,5	919,2
60	251,1	314,5	391,1	482,9	592,1	721,0	871,8	1046,8
65	281,7	352,1	437,0	538,6	659,1	801,0	966,4	1157,9
70	307,8	384,0	475,6	584,9	714,0	865,5	1041,5	1244,2

## e) Dampfdruck

Tab. 9: Dampfdrücke der Aceton/Zinkbromid-Lösung

Berechnungsformel /5/:

$$p_S = \sum_{i=0}^2 \sum_{j=0}^2 a_{ij} \cdot T^i \cdot X^j$$

Konstanten:  

$$a_{00}$$
= -2,40596779176121  
 $a_{01}$ = 0,0171860970877265  
 $a_{02}$ = -0,000558142490211419  
 $a_{10}$ = 0,053524787758043  
 $a_{11}$ = -0,000116105913091482  
 $a_{12}$ = 0,00000238244313770663  
 $a_{20}$ = -0,000212767067992108  
 $a_{21}$ = 0,00000366028190706731  
 $a_{22}$ = -0,00000004607634520221

## f) Mischungsenthalpie (differenzielle Lösungswärme)

Temperatur [°C]	25	30	35	40	45	50	55	60
Acetonanteil %				[kJ/k	<b>g</b> <sub>(Lsg)</sub> ]			
30	59,66	60,00	60,40	60,87	61,39	61,98	62,63	63,34
35	57,18	57,52	57,92	58,39	58,91	59,50	60,15	60,86
40	54,61	54,95	55,35	55,81	56,34	56,93	57,58	58,29
45	51,92	52,26	52,66	53,13	53,65	54,24	54,89	55,60
50	49,11	49,45	49,85	50,32	50,84	51,43	52,08	52,79
55	46,15	46,50	46,90	47,36	47,89	48,48	49,13	49,84
60	43,03	43,37	43,77	44,24	44,76	45,35	46,00	46,71
65	39,70	40,04	40,45	40,91	41,44	42,03	42,68	43,39
70	36,13	36,47	36,87	37,34	37,86	38,45	39,10	39,81

Tab. 10: Mischungsenthalpie der Aceton/Zinkbromid-Lösung

Berechnungsformel:  $q_d'' = a + b \cdot \sqrt{X} + c \cdot T^2$ Variablen: T [°C]; X [% ZnBr<sub>2</sub>/Lsg.] Konstanten: a = -9,2450268b = 8,1431767c = 0,0012380042

## g) Differenzielle Verdünnungswärme

Temperatur [°C]	25	30	35	40	45	50	55	60			
Acetonanteil %		[kJ/kg <sub>(Aceton)</sub> ]									
30	141,70	138,36	135,48	133,06	131,09	129,58	128,53	127,94			
35	111,04	109,09	107,48	106,21	105,29	104,71	104,48	104,58			
40	82,10	81,10	80,35	79,84	79,57	79,55	79,78	80,20			
45	56,49	56,08	55,84	55,76	55,85	56,10	56,52	57,10			
50	35,40	35,32	35,33	35,45	35,67	35,99	36,42	36,94			
55	19,70	19,74	19,84	20,00	20,21	20,48	20,81	21,20			
60	9,85	9,92	10,02	10,14	10,30	10,48	10,69	10,93			
65	5,98	6,05	6,14	6,25	6,37	6,51	6,67	6,85			
70	7,83	7,97	8,13	8,31	8,52	8,75	9,01	9,29			

Tab. 11: Differenzielle Verdünnungswärme der Aceton/Zinkbromid-Lösung

Berechnungsformel:	$q_{d25}$ ' = 133,29 - 7,422 · X + 0,1084 · X <sup>2</sup> bei 25 °C
	$q_d' = q_{d25}' \cdot z$ z = Korrekturfaktor zur Temperaturanpassung
	$z = a + b \cdot X + c \cdot T + d \cdot X^2 + e \cdot T^2 + f \cdot X \cdot T$
Variablen:	T [°C]; X [% ZnBr <sub>2</sub> /Lsg.]
Konstanten:	a = 0,79896615 b = 0,01850873 c = -0,014316732 d = -0,0002252381 e = 0,000063720703 f = 0,00020531746

Im Gegensatz zur differenziellen Lösungswärme  $q_d$ " (Wärmeabfuhr bzw. -zufuhr bei Auflösung einer geringen Menge Salz in einer großen Menge Lösung) stellt die differenzielle Verdünnungswärme  $q_d$ ' die Energiemenge dar, die bei Zugabe einer geringfügigen Menge an Kältemittel zu einer hinreichend großen Lösungsmenge freigesetzt bzw. zugeführt werden muss. Sie ist zusammen mit der Verdampfungsenthalpie die bestimmende Größe beim Absorptions- bzw. Austreibungsprozess.

Die Bestimmung der differenziellen Verdünnungswärme wurde im ILK Dresden durchgeführt. Die experimentell ermittelten Werte gelten für eine Temperatur von 25 °C ( $q_{d25}$ ').

Da die differenzielle Verdünnungswärme nur in einem geringen Umfang von der Temperatur abhängig ist, wurden die Werte für andere Temperaturen mittels einen Korrekturfaktors (entsprechend  $H_2O/LiBr$ ) interpoliert. Der Korrekturfaktor z ist temperatur- und konzentrationsabhängig und kann nach obiger Gleichung berechnet werden.

## h) Löslichkeit

Um Aussagen zum Lösungsverhalten des Aceton/ZnBr<sub>2</sub>-Gemisches zu erhalten, wurden die in /5/ durchgeführten Untersuchungen auf höhere ZnBr<sub>2</sub>-Konzentrationen ausgedehnt. Es konnte festgestellt werden, dass es gegenüber einer Wasser/LiBr-Lösung keine Lösungsgrenze gibt. Zur Herstellung einer Aceton/ZnBr<sub>2</sub>-Lösung mit höherer Salzkonzentration ist es lediglich erforderlich, die Temperatur zu erhöhen. Allerdings bereitet die Herstellung einer Lösung mit über 70 % Zinkbromidanteil schon Schwierigkeiten, da dazu Temperaturen nahe oder sogar über dem Siedepunkt von Aceton (56 °C) notwendig sind, also der Lösungsprozess unter Überdruck durchgeführt werden muss. Selbst beim Abkühlen der 78 %-igen Lösung (Versuchs-Nr.: 13, Tab. 12) unter 5 °C, fand keine Auskristallisation des Salzes statt, lediglich die Viskosität nahm derartig zu, dass sie kaum noch fließfähig war (siehe Abb. 7) In Tab. 12 sind die experimentellen Ergebnisse der Untersuchungen aufgeführt.

Nr.	Temp.	Masse gewog.	Aceton	ZnBr2	Masse Lsg.	Aceton/Lsg	ZnBr2/Lsg.	Lösungsverhalten
	[°C]	[g]	[g]	[g]	[g]	[%]	[%]	
	24	13,217	13,217	0,000	13,217	100,00%	0,00%	
1	24	19,478	13,217	6,261	19,478	67,86%	32,14%	
	30	19,378	13,149	6,229	19,378			Lsg. ungesättigt
2	30	25,44	13,149	12,291	25,440	51,69%	48,31%	
2	25	25,34	13,097	12,243	25,340			Lsg. ungesättigt
2	25	27,205	13,097	14,108	27,205	48,14%	51,86%	
3	25	27,105	13,049	14,056	27,105			Lsg. ungesättigt
4	24,5	30,389	13,049	17,340	30,389	42,94%	57,06%	
4	24,5	30,289	13,006	17,283	30,289			Lsg. ungesättigt
5	24,5	34,036	13,006	21,030	34,036	38,21%	61,79%	
5	24,5	33,936	12,968	20,968	33,936			Lsg. ungesättigt
6	24,5	36,69	12,968	23,722	36,690	35,35%	64,65%	
0	24,5	36,346	12,847	23,499	36,346			Lsg. ungesättigt
7	24,5	38,324	12,847	25,477	38,324	33,52%	66,48%	
	21	38,13	12,782	25,348	38,130			Lsg. ungesättigt
0	21	40,42	12,782	27,638	40,420	31,62%	68,38%	
0	21	39,841	12,598	27,243	39,841			Salz vollständig aufgelöst
	21	41,843	12,598	29,245	41,843	30,11%	69,89%	
9	30	41,843	12,598	29,245	41,843			Salz löst schlecht auf
	35	41,602	12,526	29,076	41,602			Salz vollständig aufgelöst
	32	43,905	12,526	31,379	43,905	28,53%	71,47%	
	35	43,905	12,526	31,379	43,905			Salz löst nicht auf
10	37,5	43,905	12,526	31,379	43,905			Salz löst sich sehr schlecht auf
	40	43,905	12,526	31,379	43,905			Salz löst sich schlecht auf
	43,5	43,268	12,344	30,924	43,268			Salz vollständig aufgelöst
	35	44,79	12,344	32,446	44,790	27,56%	72,44%	
11	45	44,79	12,344	32,446	44,790			Salz löst sich schlecht auf
	48	44,6	12,292	32,308	44,600			Salz vollständig aufgelöst
	40	48,397	12,292	36,105	48,397	25,40%	74,60%	
12	50	48,397	12,292	36,105	48,397			Salz löst sich sehr schlecht auf
	52,5	48,397	12,292	36,105	48,397			Salz löst sich schlecht auf
	57	48,003	12,192	35,811	48,003			Salz vollständig aufgelöst
·								
	22	7,03	7,030	0,000	7,030	100,00%	0,00%	
	22	31,93	7,030	24,900	31,930	22,02%	77,98%	
13	55	31,93	7,03	24,9	31,93			Salz löst sich sehr schlecht auf

Tab. 12 Löslichkeitskurve der Aceton/ZnBr<sub>2</sub>-Lösung

7,03

24,9

10,259

31,93

31,916

\_\_\_

\_\_\_

31,93

31,916 21,657

65

70

Salz löst sich schlecht auf

Salz vollständig aufgelöst

\_\_\_\_

\_\_\_\_



Abb. 7 78 %-ige Lösung vor und nach dem Aufstellen der Flasche (gallertartig)

In der u. a. Abb. 8 ist die Dampfdruckkurve für das Arbeitsstoffpaar Aceton/ZnBr<sub>2</sub> aus /8/ nochmals dargestellt. Zusätzlich wurde die experimentell ermittelte Löslichkeitskurve mit aufgenommen. Diese Kurve stellt keine absolute Löslichkeitsgrenze im Kälteprozess dar, sollte aber auf Grund der erhöhten Viskosität und der damit verbundenen hohen Druckverluste sowie der schlechteren Wärme- und Stoffübertragungseigenschaften möglichst nicht unterschritten werden.



Abb. 8 log p, T-Diagramm des Arbeitsstoffpaares Aceton/ZnBr<sub>2</sub>

## 3.1.3 Vermessung einer AKA SE 15 mit Aceton/Zinkbromid

Die ersten praxisnahen Untersuchungen mit dem neuen Arbeitsstoffpaar wurden an der TU IImenau mit einer für die Versuchszwecke angepassten Absorptionskältemaschine SE 15 der Fa. WEGRA aus Westenfeld durchgeführt und in /8/ dokumentiert. Die Versuchsreihen wurden 2006 fortgeführt, wobei besonderes Augenmerk auf die Betriebsweise der Anlage mit unterschiedlichen Konzentrationen der Lösung gerichtet wurde.

Als Ergebnis wurde festgestellt, dass das Arbeitsstoffpaar Aceton/ZnBr<sub>2</sub> zum Betrieb einer Absorptionskältemaschine geeignet ist, aber die Leistung und der COP-Wert unbefriedigend sind. Ursachen dafür sind zum einen, wie oben angeführt, in den schlechteren physikalischen Eigenschaften des Kältemittels und der Lösung, zum anderen in der schwierigeren Beseitigung von Inertgasen zu suchen. Aus diesem Grund wurden weitergehende Untersuchungen hinsichtlich der Wärmeübertragung und Inertgasabführung durchgeführt.

Zunächst wurde die Wärmeübertragung einer 40 %-igen Aceton/Zinkbromid-Lösungen im eingebauten Lösungswärmetauscher der Absorptionskältemaschine untersucht und mit den Leistungen und K-Werten einer Wasser/Lithiumbromid-Lösung verglichen. Außerdem wurden diese Versuche auf einen externen Rohrbündelwärmetauscher erweitert und die Wärmeübertragung bei unterschiedlichen Konzentrationen an Zinkbromid gemessen sowie ein neuartiges Arbeitsstoffgemisch untersucht (siehe dazu Abschnitt 4.1.4 und 4.1.5). Nähere Informationen über die Versuchsreihen zur Inertgasabführung sind im Kapitel 5 dargestellt.

Es zeigte sich, dass unterschiedliche Konzentrationen der Ausgangslösung Einfluss auf die Betriebsweise der Kälteanlage haben, insofern sich unterschiedliche Füllstände in den einzelnen Komponenten der Anlage einstellen (bei gleicher Füllmenge) und somit die Fahrweise der Anlage beeinflussen. Bei einer Ausgangkonzentration von 40 % Zinkbromid in der Lösung, war der Füllstand des kondensierten Acetons im Kondensator und Verdampfer an der oberen Grenze, aber dafür gut regelbar. Experimente mit einer 50 %-gen Lösung und einer verringerten Gesamtfüllmenge von zwei Dritteln zeigten, dass die Menge kondensierten Acetons oftmals nicht ausreichten, um die Kältemittelpumpe in Betrieb zu nehmen. So kann eingeschätzt werden, dass für eine optimale Betriebsweise dieser Versuchskältemaschine die Konzentration des Zinkbromids bei ca. 50 % und einer Füllmenge von 60 l liegen sollte.

Die in den nachfolgenden Diagrammen (Abb. 9 bis Abb. 14) dargestellten Ergebnisse einer Versuchsreihe wurden mit einer Konzentration von 40 % / 60 % (ZnBr<sub>2</sub>/Aceton) erzielt. Bei diesem Versuch wurde die Eintrittstemperatur des Heizwassers bei ca. 60 °C und des Kühlwassers bei ca. 25 °C konstant gehalten und nur die Eingangstemperatur des Kaltwassers schrittweise von 20 °C auf 12 °C verringert. So konnte in etwa ein Abkühlprozess in einem Kältespeicher simuliert werden. Die Absenkung fand im Abstand von ca. einer Stunde statt. Dadurch, dass die Absenkung nicht kontinuierlich sondern schrittweise und plötzlich erfolgte, musste sich das System erst neu einstellen. Dies wird insbesondere im Leistungs-, und COP-Diagramm an den Sprüngen sichtbar.

Die Abb. 14 zeigt, ebenfalls in Sprüngen, abnehmende Volumenströme der armen und reichen Lösung obwohl der Differenzdruck zwischen Absorber- und Austreiberseite konstant bei ca. 280 mbar lag. Da die eingestellte maximale Drehzahl der Pumpe der reichen Lösung nicht verändert wurde (der Volumenstrom der armen Lösung wurde nachgeregelt), kann die Verringerung des maximal erreichten Volumenstroms der reichen Lösung nur auf die Verschlechterung der Strömungsverhältnisse (höherer Druckverlust durch größere Dichte und Viskosität auf Grund der Konzentrationsabnahme von Aceton in der Lösung) zurückzuführen sein. Es ist anzunehmen, das sich daraus auch eine Verschlechterung des Absorptionsverhalten ergibt, die zu einer Leistungsminderung führt.

In Abb. 15 und Abb. 26 sind für zwei Kaltwasser-Eintrittstemperaturen von 20 °C und 12 °C die jeweiligen Betriebszustände im log p, T-Diagramm wiedergegeben.



Abb. 9: Temperaturverläufe von Heiz-, Kühl- und Kaltwasser



Abb. 10: Leistungsverläufe von Heiz-, Kühl- und Kaltwasserkreislauf



Abb. 11: Leistungszahl der Absorptionskältemaschine



Abb. 12: Temperaturverläufe innerhalb der Absorptionskältemaschine





Abb. 13: Druckverläufe innerhalb der Absorptionskältemaschine



Abb. 14: Volumenströme der reichen und der armen Lösung innerhalb der Absorptionskältemaschine



Abb. 15: log p,T-Diagramm bei einer Kaltwassertemperatur von 20 °C



Abb. 16: log p,T-Diagramm bei einer Kaltwassertemperatur von 12 °C

#### 3.1.4 Vermessung des Lösungswärmetauschers

Zur näheren Beurteilung der Wärmeübertragungsvorgänge innerhalb der Kältemaschine (Leistung, Wärmedurchgangskoeffizient) in Bezug auf die Arbeitsstoffpaare Aceton/Zinkbromid und Wasser/Lithiumbromid wurden direkte Messungen am Lösungswärmetauscher der Absorptionskältemaschine durchgeführt. Dazu wurden unmittelbar an den Eingängen und Ausgängen des Lösungswärmetauschers zusätzliche Temperatursensoren angebracht und mit einem Datenlogger aufgezeichnet (siehe *Abb. 17*).



Abb. 17: Versuchsaufbau Temperaturmessung am Lösungswärmetauscher

## Arbeitsstoffpaar Aceton/Zinkbromid

- <u>Messreihe (Kälteleistung ~ 0,6 kW, COP 0,1...0,2) siehe</u> Abb. 18 <u>bis</u> Abb. 21 (t<sub>H</sub> = 70 °C, t<sub>K</sub> = 30 °C, t<sub>0</sub> = 16 °C / Abschnitt F: t<sub>H</sub> = 60 °C, t<sub>K</sub> = 25 °C, t<sub>0</sub> = 14 °C)
  - Abschnitt A:

Der Abfall von 5 kW auf ca. 3,2 kW der erzielten Wärmeübertragungsleistung ist auf zwei Ursachen zurückzuführen:

Zum einen erhöhten sich - durch das Verdampfen des Kältemittels - die Dichten beider Lösungen und somit auch deren Viskosität, so dass die Dichte der reichen Lösung von 1350 kg/m<sup>3</sup> auf 1550 kg/m<sup>3</sup> und die der armen Lösung von 1700 kg/m<sup>3</sup> auf 1900 kg/m<sup>3</sup> anstieg. Dabei erhöhte sich die Viskosität der reichen Lösung von 2,95 mPa·s auf 7,57 mPa·s und der der armen Lösung von 20,72 mPa·s auf 61,94 mPa·s.

Zum anderen sanken die Volumenströme der Lösungen auch auf Grund des sich verringernden Differenzdruckes  $\Delta p$  (von 330 mbar auf 220 mbar) zwischen Austreiber- und Absorberseite (die Pumpe der armen Lösung war ausgeschaltet und der Volumenstrom der reichen Lösung wurde durch Drosseln angepasst).

Beide Ursachen führten zur Verringerung des k-Wertes des Lösungswärmetauschers von 400 W/m<sup>2</sup>K auf 200 W/m<sup>2</sup>K und die Leistung nahm trotz steigender logarithmischer Temperaturdifferenz ab.

- Abschnitt B bis E:

Um ein weiteres Sinken der Volumenströme zu vermeiden (führt zu einer schlechten Berieselung des Absorbers), wurde ab Abschnitt B bis zum Ende des Versuches das Drosselventil der reichen Lösung voll geöffnet, so dass sich ein maximaler Durchfluss einstellte. Gleichzeitig wurde die Pumpe der armen Lösung in Betrieb genommen und deren Volumenstrom durch Drosseln an dem der reichen Lösung angepasst.

Hierbei stellten sich nahezu konstante Betriebsbedingungen ein. Die durchschnittliche logarithmische Temperaturdifferenz betrug ca. 9,5 K, der k-Wert schwankte zwischen 220 W/m<sup>2</sup>K und 230 W/m<sup>2</sup>K und die Leistung lag bei ca. 3,6 kW bis 3,8 kW.

Die etwas höhere Leistung von ca. 4 kW in den Abschnitten C und E hat ihre Ursache in einem besseren k-Wert, der wiederum auf einen höheren Durchsatz der armen Lösung zurückzuführen ist. Dies entspricht aber nicht den Vorgaben, bei denen der Volumenstrom der reichen Lösung stets größer als der armen Lösung sein sollte ( $V_{rL} = V_{aL} + V_D$ ).

- Abschnitt F:

Im Abschnitt F blieb die Leistung des Wärmetauschers nahezu konstant, obwohl die Heizwassertemperatur von 70 °C auf 60 °C gesenkt wurde. Ursache hierfür ist, dass sich durch die niedrigeren Temperaturen die Dichten der Lösungen verringern und sich damit die Strömungsverhältnisse im Wärmetauscher verbessern. So steigt der k-Wert an und die Leistung bleibt trotz sinkender logarithmischer Temperaturdifferenz annähernd gleich.

Fazit dieses Versuches ist, dass zur Erzielung einer möglichst hohen Leistung auf der Seite der armen Lösung zusätzlich eine Pumpe installiert sein sollte, da sich sonst bei höheren Austreibertemperaturen auf Grund der größeren Dichte und Viskosität der Durchfluss und damit der k-Wert stark verringert.

Bei Verzicht auf diese Pumpe, ist außer einer Leistungseinbuße des Lösungswärmetauschers auch mit einer schlechteren Absorption des Kältemittels durch die weniger gute Berieselung der Kühlschlangen zu rechnen.



Leistung, log.Temp.-diff. und K-Wert Lösungswärmetauscher bei Aceton/ZnBr2

Abb. 18: Messreihe 1 - Aceton/Zinkbromid-Lösung

Lösungsmittelumläufe



Abb. 19: Messreihe 1 - Aceton/Zinkbromid-Lösung



Temperaturverläufe Lösungswärmetauscher bei Aceton/ZnBr2

Abb. 20: Messreihe 1 - Aceton/Zinkbromid-Lösung



Abb. 21: Messreihe 1 - Aceton/Zinkbromid-Lösung

- 2. <u>Messreihe am (Kälteleistung ~ 1,5 kW, COP ~ 0,25) Abb. 22 bis Abb. 25</u> (*t*<sub>K</sub> = 25 °C, *t*<sub>0</sub> = 18 °C / *t*<sub>H</sub> = 60, 65, 70 °C)
  - Abschnitt A: Wird hier nicht betrachtet, da er unter gleichen Bedingungen wie Messreihe 1 durchgeführt wurde (Kälteleistung ca. 0,6 kW, COP 0,15).
  - Abschnitt B bis D:

In diesen Abschnitten wurde bei einer Kälteleistung von 1,5 kW die Heizwassertemperatur im Austreiber in drei Schritten von 60 °C auf 70 °C angehoben. Es wurde ein COP-Wert zwischen 0,2 und 0,3 erreicht. Im Grunde zeigten sich bei dieser Versuchsreihe die gleichen Ergebnisse wie die im Versuch 1.

Die Erhöhung der Austreibertemperatur führte wiederum zu einer Erhöhung der Lösungsdichten und der Viskositäten und dies letztendlich zu einer Verschlechterung der Wärmeübertragung. Im Diagramm kann man gut sehen, wie die maximalen erzielten Volumenströme mit Erhöhung der Temperatur sprunghaft abnehmen, obwohl die anderen Bedingungen, einschließlich dem Differenzdruck von 190 mbar zwischen Austreiber- und Absorberseite, gleich geblieben sind. So verringert sich der k-Wert von 340 W/m<sup>2</sup>K auf 280 W/m<sup>2</sup>K.

Dadurch das gleichzeitig die logarithmische Temperaturdifferenz mit steigender Austreibertemperatur zunimmt, verändert sich die Leistung des Lösungswärmetauschers nur wenig (von 3,8 kW auf 4,1 kW).

Vergleicht beide Messreihen, so kann man sagen, dass beim Betrieb der Anlage mit dem Arbeitsstoffpaar Aceton/Zinkbromid eine Leistung des Lösungswärmetauschers von ca. 3,6 kW bis 4,1 kW erzielt wird und sich der k-Wert in einem Bereich von ca. 250 W/m<sup>2</sup>K bis 350 W/m<sup>2</sup>K bewegt.



Leistung, log.Temp.-diff. und K-Wert Lösungswärmetauscher bei Aceton/ZnBr2

Abb. 22: Messreihe 2 - Aceton/Zinkbromid-Lösung



Lösungsmittelumläufe

Abb. 23: Messreihe 2 - Aceton/Zinkbromid-Lösung



Temperaturverläufe Lösungswärmetauscher bei Aceton/ZnBr2

Abb. 24: Messreihe 2 - Aceton/Zinkbromid-Lösung



Drücke in der AKA

Abb. 25: Messreihe 2 - Aceton/Zinkbromid-Lösung

#### Arbeitsstoffpaar Wasser/Lithiumbromid

3. Messreihe (siehe Abb. 26 bis Abb. 29)

(Auf Grund eines Schadens an der Absorptionskältemaschine konnten die erforderlichen Betriebsdrücke für das Arbeitsstoffpaar Wasser/Lithiumbromid nicht erreicht werden, so dass nur eine Beurteilung des Wärmeübertragungsprozesses im Lösungswärmetauscher untersucht werden konnte.)

Diese Versuchsreihe wurde mit zwei unterschiedlich hohen Lösungsmittelumläufen durchgeführt. Im Abschnitt A und C betrug der durchschnittliche Durchsatz der reichen Lösung ca. 740 l/h bzw. 690 l/h. Dieser Volumenstrom stellte den maximal erreichbaren Durchsatz dar und liegt damit in etwa 60 % bis 70 % über dem maximalen Durchsatz einer Aceton/ Zinkbromid-Lösung.

Um eine bessere Vergleichsmöglichkeit zu haben, wurde die Höhe des Lösungsmittelumlaufes im Abschnitt B und D so gewählt, dass der Umlauf in etwa dem einer Aceton/ Zinkbromidlösung entsprach (siehe Testreihen 1 und 2, ca. 350 l/h bis 450 l/h).

In den nachfolgenden Diagrammen ist der direkte Zusammenhang zwischen der Lösungsmittelumlaufmenge und der erzielten Leistung sowie dem k-Wert deutlich zu erkennen.

- Abschnitt A und C:

Wie erwartet war die Wärmeübertragung im Lösungswärmetauscher auf Grund des hohen Volumenstroms um ein vielfaches höher als bei der Aceton/Zinkbromid-Lösung. So wurden Wärmeübertragungsleistungen von 18 kW und 20 kW und K-Werte zwischen 1800 W/m<sup>2</sup>K und 2100 W/m<sup>2</sup>K erzielt. Die Leistung im Abschnitt A ist etwas geringer als im Abschnitt C, da hier die Temperatur der reichen Lösung noch unter der des Abschnitts C lag.

- Abschnitt B und D:

Um einen Vergleich zur Aceton/Zinkbromidlösung herstellen zu können, wurde der Durchsatz auf Werte zwischen 350 l/h und 450 l/h gedrosselt.

Die durchschnittliche logarithmische Temperaturdifferenz lag hier bei ca. 5 K bis 6 K, der k-Wert schwankte zwischen 1100 W/m<sup>2</sup>K und 1300 W/m<sup>2</sup>K und die Leistung zwischen 11 kW und 13 kW.

Im Vergleich zur Aceton/Zinkbromid-Lösung erkennt man sofort, dass die Wärmeübertragung wesentlich besser ist. So erreichte der k-Wert ca. das 4-fache und die erzielte Leistung stieg auf mehr als das 3-fache an.

Die Gründe für die besseren Wärmeübertragungsverhältnisse liegen an den besseren thermischen Eigenschaften des Arbeitsstoffpaares  $H_2O/LiBr$  gegenüber  $C_3H_6O/ZnBr_2$ .



Leistung, log.Temp.-diff. und K-Wert Lösungswärmetauscher bei Wasser/LiBr

Abb. 26: Messreihe 3 - Wasser/Lithiumbromid-Lösung



#### Lösungsmittelumläufe

Abb. 27: Messreihe 3 - Wasser/Lithiumbromid-Lösung



Temperaturverläufe Lösungswärmetauscher bei Wasser/LiBr

Abb. 28: Messreihe 3 - Wasser/Lithiumbromid-Lösung



Drücke in der AKA

Abb. 29: Messreihe 3 - Wasser/Lithiumbromid-Lösung

#### Vergleich der Messreihen am Lösungswärmetauscher beider Arbeitsstoffpaare

Die Untersuchungen zeigen, dass das Arbeitsstoffpaar Wasser/Lithiumbromid gegenüber Aceton/Zinkbromid auf Grund seiner physikalischen Stoffeigenschaften (Wärmeleitfähigkeit, Viskosität und spezifische Wärmekapazität) einen besseren Wärmeaustausch zwischen der armen Lösung aus dem Austreiber und der reichen Lösung aus dem Absorber gewährleistet. Mit der besseren Wärmeübertragung im Lösungswärmetauscher steigt auch die Effizienz der Absorptionskältemaschine.

Im Absorber findet neben der Wärmeübertragung an das Kühlmedium die für den Betrieb der AKM notwendige Stoffübertragung (Absorption des Kältemittels) statt. Einen wesentlichen Einfluss auf diesen Absorptionsprozess stellt die effektive Berieselung des Absorbers dar. Die Güte des Absorptionsprozesses hängt dabei neben dem Volumenstrom der Lösung auch von der dynamischen Viskosität der Lösung ab. In den Versuchen zeigte sich, dass sich bei der Aceton/Zinkbromid-Lösung eine um mehr als 10-fache höhere Viskosität einstellt und damit den Absorptionsprozess negativ beeinflusst. So lag z. B. die Viskosität der armen Lösung beim Arbeitsstoffpaar Wasser/LiBr zwischen 1,8 mPa·s und 2,7 mPa·s und beim Arbeitsstoffpaar Aceton/ZnBr<sub>2</sub> zwischen 20,7 mPa·s und 61,9 mPa·s.

Durch die hohe Viskosität der Aceton/ZnBr<sub>2</sub>-Lösung sind auch höhere Pumpendrücke für den Lösungsmittelumlauf erforderlich. So konnte beim Arbeitsstoffpaar Wasser/LiBr mit den gleichen Pumpen ein nahezu doppelt so hoher Lösungsmittelumlauf erzielt werden.

#### 3.1.5 Vermessung eines Rohrbündelwärmetauchers mit verschiedenen Arbeitsstoffpaaren

Ausgehend von den Versuchsreihen am Lösungswärmetauscher wurden weitergehende Untersuchungen mit verschiedenen Arbeitsstoffpaaren an einem Rohrbündelwärmetauscher durchgeführt. Dabei wurde die Menge des gelösten Zinkbromid in Aceton variiert sowie ein neues Gemisch getestet. Ziel dieser Untersuchungen war es, eine Gemischzusammensetzung zu ermitteln, die einen wesentlichen besseren Wärmeübertragungsprozesse gewährleistet.

#### a) Aufbau des Versuchsstandes (siehe Abb. 5)

Der für den Versuch verwendete Rohrbündelwärmetauscher besitzt eine Wärmeübertragungsfläche von 1,22 m<sup>2</sup>. Der Innendurchmesser des Mantelrohres beträgt 150 mm, die Länge 490 mm. Das Rohrregister besteht aus 66 Kupferrohren mit einem Außendurchmesser von 12 mm und einem Innendurchmesser von 10 mm. Der Rohrbündelwärmetauscher ist zweigängig ausgeführt und im Mantelraum mit 6 Segment-Umlenkblechen versehen. Er ist für eine maximale Leistung von 15 kW ausgelegt.

Die hydraulische Einbindung des Wärmetauschers in den Versuchsstandes sowie die Anordnung der Messstellen sind der Abb. 30 zu entnehmen.



Abb. 30: Aufbau des Versuchsstandes zur Vermessung des Rohrbündelwärmetauschers

In den Abbildungen erkennt man drei Kreisläufe. Rot dargestellt ist der Heizkreislauf, blau der Kalt- bzw. Kühlwasserkreislauf und grün ist der Kreislauf mit dem jeweiligen Arbeitsstoffpaar (Medium). Der Heizkreislauf wurde aus dem elektrisch nachheizbaren Solar-Warmwasserspeicher gespeist. Der Kühlwasserkreislauf dient zur Abführung der Wärme an die Umgebung.

Insgesamt sind zur Messdatenerfassung acht Pt100-Temperatursensoren, zwei Druckfühler sowie zwei Volumenstrommesser eingebaut. Alle Messdaten wurden mit Hilfe eines Datenloggers erfasst und über Excel-Tabellen ausgewertet.

## b) Versuchsdurchführung

Es wurden zwei Arten der Wärmeübertragung untersucht. Zum ersten (siehe obere Darstellung in Abb. 30) die Wärmeübertragung vom Warmwasser auf das Arbeitsstoffpaar (Medium) und

zum anderen die Wärmeübertragung vom Arbeitsstoffpaar auf das Kaltwasser (untere Darstellung). Dabei floss das Heiz- bzw. Kühlmedium im Rohrregister und das Arbeitsstoffpaar im Mantelbereich des Wärmetauschers. So konnte auch der Druckverlust des strömenden Arbeitsmediums bestimmt werden.

Über die eingebauten Mischer und über die drehzahlgeregelten Pumpen konnten variable Betriebszustände simuliert werden. So wurden die Wärmeübertragungsverhältnisse bei konstanten Volumenströmen aber unterschiedlichen Eintrittstemperaturen und umgekehrt, bei konstanten Eintrittstemperaturen und unterschiedlichen Volumenströmen, ausgewertet.

Stellvertretend dazu sind im nachfolgendem Abschnitt c) die Ergebnisse der Versuchsdurchführung der in Abb. 30 unten dargestellten Verschaltungsvariante aufgeführt, wobei die Eintrittstemperatur (heißes Arbeitsstoffpaar: 50 °C, kaltes Wasser: 30 °C) und der Volumenstrom des kalten Wasser (2,4 m<sup>3</sup>/h) konstant gehalten, aber der Volumenstrom der heißen Lösungen zwischen 0,8 und 1,3 m<sup>3</sup>/h variiert wurde.

#### c) Vergleich der Ergebnisse der Arbeitsstoffpaare unterschiedlicher Konzentrationen

Für die Versuche wurden auf der heißen Seite, im Mantelraum des Wärmetauschers, als Medien zum einen das übliche Arbeitsstoffpaar Wasser/LiBr und zum anderen Aceton/ZnBr<sub>2</sub> in drei verschiedenen Konzentrationen verwendet. Das kalte Medium, auf das die Wärme übertragen wurde, war Wasser. Von besonderem Interesse war die Lösung (60/40), d. h. 60 % ZnBr<sub>2</sub> und 40 % Aceton, da diese am ehesten in etwa der Arbeitskonzentration der Lösung im Absorber, Ausreiber und im Lösungswärmetauscher der Absorptionskältemaschine entspricht. Bei Betrachtung der Diagramme ist zu sehen, dass die Werte bei der Konzentration (50/50) nicht zwischen den beiden anderen Werten liegt. Dies kann man darauf zurückführen, das diese Lösung schon über zwei Jahre im Einsatz war. Im Gegensatz dazu waren die beiden anderen Lösungen neu angesetzt.



Abb. 31: Temperaturdifferenz zwischen Eintritt und Austritt des heißen Mediums in Abhängigkeit vom Volumenstrom

In Abb. 31 sind zwischen den Medien kaum Unterschiede festzustellen. Wie erwartet nimmt die Abkühlung der Lösungen mit steigendem Volumenstrom ab. Man kann sehen, dass die Kurvenverläufe der Wasser/LiBr-Lösung mit der Aceton/ZnBr<sub>2</sub>-Lösung (40 %) nahezu identisch sind.

Die Temperaturdifferenzen des Wassers auf der kalten Seite (siehe Abb. 32) hingegen zeigen deutliche Unterschiede. Bei der Wasser/LiBr-Lösung erwärmt es sich deutlich mehr als bei alle drei Aceton/Zinkbromid-Lösungen. Dies lässt auf eine bessere Wärmeübertragung schließen. Außerdem ist bei gleichem Volumenstrom und fast gleicher Dichte und Temperaturdifferenz des



heißen Mediums die spezifische Wärmekapazität und damit die transportierte Wärmemenge der

Wasser/Lithiumbromid-Lösung doppelt so groß als bei Aceton/Zinkbromid.

Abb. 32: Temperaturdifferenz zwischen Eintritt und Austritt des kalten Wassers in Abhängigkeit vom Volumenstrom



Abb. 33: Mittlere logische Temperaturdifferenz des Rohrbündelwärmetauschers in Abhängigkeit vom Volumenstrom

Trotz der Tatsache, dass die mittleren logarithmischen Temperaturdifferenzen aller drei Aceton/Zinkbromid-Lösungen im Verhältnis zur Wasser/LiBr-Lösung höher sind (Abb. 33), ist die übertragende Wärmeleistung und der Wärmedurchgangskoeffizient der Wasser/LiBr-Lösung nahezu doppelt so hoch (siehe Abb. 34 und Abb. 35).



Abb. 34: Leistung des Rohrbündelwärmetauschers in Abhängigkeit vom Volumenstrom



Abb. 35: Wärmedurchgangskoeffizient des Rohrbündelwärmetauschers in Abhängigkeit vom Volumenstrom

## d) <u>Untersuchungen am neuen Gemisch, bestehend aus den zwei Arbeitsstoffpaaren H<sub>2</sub>O/LiBr und C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O/ZnBr<sub>2</sub></u>

Zur Beurteilung der Wärmeübertragungseigenschaften des neuen Stoffgemisches wurden mit Hilfe des vorhandenen Rohrbündelwärmetauschers die gleichen Versuche mit den selben Randbedingungen wiederholt.

Da die physikalischen Stoffwerte des neuen Arbeitsstoffgemisches noch nicht bekannt sind, wurde zur Berechnung der Leistungen nur die wasserführende Seite herangezogen und dabei vorausgesetzt, dass die übertragende Wärmemenge auf beiden Seiten, ohne Berücksichtigung von Wärmeverlusten, annähernd gleich groß ist.

Die Ergebnisse sind in den *Abb. 36* bis *Abb. 39* auf den nachfolgenden Seiten dargestellt. Wie erwartet verbesserten sich die Wärmeübertragungseigenschaften gegenüber den Werten der reinen Aceton/Zinkbromid-Lösung. So lagen die ermittelten k-Werte sehr nahe den Werten der reinen Wasser/Lithiumbromid-Lösung. Bei den beiden verglichenen Messreihen lag der

Wärmeübergangskoeffizient des neuen Gemisches bei mind. 85 % des Koeffizienten der Wasser/Lithiumbromid-Lösung.

Dieses gute Resultat zeigte sich auch in der übertragenden Wärmeleistung des Rohrbündelwärmetauschers. So konnte beim ersten Versuch (das jeweilige Arbeitsstoffpaar gibt Wärme an die wasserführende Seite ab) 90 % der Leistung der reinen Wasser/Lithiumbromid-Lösung erreicht werden.



Abb. 36: K-Wert (Lösung heiß)



Abb. 38: K-Wert (Lösung kalt)



Abb. 37: Leistung (Lösung heiß)



Abb. 39: Leistung (Lösung kalt)

Diese Ergebnisse zeigen, dass eine Verbesserung der Wärmeübertragungseigenschaften durch Veränderung der Zusammensetzung des Arbeitsstoffpaares Aceton/Zinkbromid möglich ist. Inwieweit sie zu einer Verbesserung des Kälteleistung und des COP-Wertes führen ist noch nicht geklärt. Dazu sind entsprechende weiterführende Untersuchungen notwendig.

So sind Mischungen in anderer Zusammensetzung (z. B. Aceton/Zinkbromid + Wasser) mit verschiedenen Mischungsverhältnissen denkbar.

## 3.1.6 Analyse der Materialverträglichkeit

## a) <u>Untersuchung der Materialverträglichkeit zwischen dem Arbeitsstoffpaar und metallischen</u> <u>Materialien (Kupfer und Eisen)</u>

Materialverträglichkeiten herkömmlicher Arbeitsstoffe in Absorptionskältemaschinen wie NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O oder H<sub>2</sub>O/LiBr sind hinreichend erprobt und bekannt. Für das neue Arbeitsstoffpaar Aceton/Zinkbromid musste man jedoch die Verträglichkeiten in Bezug auf deren Einsatz in Wärmeübertragern, Pumpen und der Sensorik neu untersuchen. Hierbei wurden Materialien wie Kupfer, Stahl, sowie Dichtungsmaterialien (Gummi) und Kunststoffe untersucht. Diese Materialien wurden mit Arbeitsstoffpaarkombinationen mit Konzentrationen zwischen 30 und 100 Masse-% Aceton in Verbindung gebracht und nach einer Verweildauer von 3 Monaten unter Vakuumbedingungen und verschiedenen Temperaturen zwischen 15 °C und 85 °C untersucht. Die Ergebnisse der Untersuchungen zeigen die Verträglichkeiten der Materialien unter realen Betriebsverhältnissen mit dem Arbeitsstoffpaar Aceton/Zinkbromid.

Zur Durchführung der Experimente wurden Probenstücke der zu untersuchenden Materialien unter Vakuum und unter Zugabe der entsprechenden Konzentrationen an Arbeitsstoff in Glasröhrchen verschlossen. Diese wurden in einem Thermostaten bei wechselnden Temperaturen zwischen 10 und 90 °C über 3 Monate lang aufbewahrt.

Zur Durchführung des Experiments wurde der spezifische elektrische Widerstand der Proben vor und nach dem Versuch ermittelt, um mögliche Zersetzungen oder Verbindungen der Stoffe zu untersuchen. Dieses Experiment wurde unter verschiedener Konzentrationen und Temperaturen wiederholt.

Die Abb. 40 bis Abb. 43 zeigen die vorbereiteten Proben und die Durchführung der Untersuchungen.



Abb. 40: Probeneinschluss in Teströhrchen Kupfer links, Eisen rechts



Abb. 41: Die Proben mit verschiedenen Konzentrationen und Temperaturen im Thermostaten



Abb. 42: Lösungsproben nach der 3-monatigen Testphase



Abb. 43: Proben nach Durchführung der Testreihen

Untersuchungen der Materialzersetzung wurden mit Hilfe eines Spektrometers (RFA) durchgeführt. Zur Bestimmung der Reaktionen zwischen Arbeitsstoffpaarlösungen und den beprobten Materialien wurden die Inhaltsstoffe der Lösung nach den Tests mit dem Spektrometer untersucht (*Abb. 44*).



Abb. 44: Spektrometer zum Auffinden von Materialien in der Lösung nach 3-monatiger Testphase

Die Anzeige für Kupfermoleküle zeigte in den Proben sämtlicher Konzentrationen und Temperaturbereiche keine herausgelösten Kupfermoleküle am Ende der Testperiode. Im Gegensatz dazu wurden kleine Anteile Eisenmoleküle in der Lösung (0,4 % bzw. 1,1 % in Bezug auf die Lösungen mit den Konzentrationen von 35 % bzw. 60 % Acetonanteil in der Lösung) gefunden (Abb. 45 und Abb. 46).



Abb. 45: Ergebnis der Spektrometeruntersuchung (RFA) für Proben der Acetonkonzentrationen von 35 % bzw. 65 % Zinkbromid



Abb. 46: Ergebnis der Spektrometeruntersuchung (RFA) für Proben der Acetonkonzentrationen von 60 % bzw. 40 % Zinkbromid

Als weitere Methode der Untersuchung der Reaktionen zwischen den Materialproben und den Arbeitsstoffen wurden die Messung und der Vergleich des elektrischen Widerstandes der Proben durchgeführt (Abb. 47 und Abb. 48).



Abb. 47: Schaltanordnung zur Messung des elektrischen Widerstands der Proben nach dem Dauerversuch; E: Spannungsversorgung; A: Amperemeter; V: Voltmeter; Rs: elektrischer Widerstand



Abb. 48: Messanordnung zur Bestimmung des spezifischen elektrischen Widerstands der Lösung vor und nach der Beprobung

Die zu untersuchenden Abhängigkeiten entsprechen dem ohmschen Gesetz. Auch die Unterschiede der geometrischen Abmessungen der Proben wurden berücksichtigt. Im Fall von Materialreaktionen oder Änderungen der chemischen Eigenschaften der Probestücke ändert sich entsprechend der zu messende elektrische Widerstand des Materials (Gln. 1 und 2).

$$Rs = \frac{U}{I} = \rho \frac{I}{A} = \frac{I}{\chi A}$$
 (1) daraus folgt:  $\chi = \frac{I}{A} \cdot \frac{I}{U}$  (2)

Die Ergebnisse dieser Untersuchung zeigen, dass es größere Materialveränderungen in Eisen-Materialien als in Kupfermaterialien gab (Abb. 49 und Abb. 50). Jedoch waren die Materialveränderungen verschwindend gering. Die gemessenen Veränderungen der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit der Kupfer-Proben ergibt sich nach Gl. 3 und ist in Abb. 50 dargestellt:

$$\Delta \chi \% = \frac{\chi_2 - \chi_1}{\chi_1} \cdot 100 \qquad (3) \qquad z. B.: \quad \Delta \chi \% = \frac{58 - 57,31}{57,31} \cdot 100 = +1,2\%$$



Abb. 49: Messergebnisse des spezifischen elektrischen Widerstands der Eisen-Proben vor und nach dem Test (Versuchsdauer 3 Monate), Untersuchungstemperatur 85 °C



Abb. 50: Messergebnisse der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit der Kupfer-Proben vor und nach dem Test (Versuchsdauer 3 Monate), Untersuchungstemperatur 85 °C

b) <u>Untersuchung der Verträglichkeit zwischen dem Arbeitsstoffpaar und synthetischen</u> <u>Materialien (Kunststoffe, Farben)</u>

Synthetische Materialien kommen innerhalb der Absorptionskälteanlagen als Dichtungselemente sowie als Bauteile von Armaturen und Pumpen (z. B. Rundringe und Membrane) oder als Schaugläser (Plexiglas) zum Einsatz.

Die in der Absorptionskältemaschine eingesetzten Schaugläser aus Plexiglas wiesen bereits nach den ersten Untersuchungen starke Veränderungen auf. Es wurde ein regelrechtes "Fließen" des Materials aufgrund des eingesetzten Acetons als Kältemittel festgestellt, was eine Anwendung von Plexiglas unmöglich machte (Abb. 52 und Abb. 51). Aus diesem Grund ist es nötig, gewöhnliches Glas als Schaugläser einzusetzen.



Abb. 52: Ansicht der eingesetzten Plexiglasscheiben nach Testdauer von drei Tagen (Verformungen sind unschwer erkennbar)



Abb. 51: Ansicht der Plexiglasscheiben mit eingebautem Sensor

Aus der Literatur sind für das Kältemittel Aceton mehrere beständige Dichtungsmaterialien bekannt. So gilt PTFE (Poly-Tetrafluor-Ethylen), PA (Polyamid) und EPDM (Ethylen-Propylen-Terpolymer-Kautschuk) als beständig. Da die eingebauten Dichtringe sowie die Membranen in den Ventile hauptsächlich aus EPDM aber auch teilweise aus NBR (Acrylnitril-Butadien-Kautschuk) bestanden, wurden hierzu zusätzliche experimentelle Untersuchungen zur Beständigkeit durchgeführt. Als Proben wurden zwei verschiedene Membranen der eingebauten Magnetventile in reines Aceton aufbewahrt und die Veränderung des Außendurchmesser bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tab. 13 dargestellt. Beide Membranen waren bereits vor Versuchsbeginn in der Anlage eingebaut und wiesen Veränderungen auf. Der Original-Außendurchmesser betrug vor dem Einbau 39,0 mm.

Werkstoff	Datum	Aussen-Ø	Abweichung		Bemerkung				
	05.05.2006	38,0 mm	1,0 mm	2,56 %	Es trat über einen Zeitraum von 8 Monaten				
EPDM	01.02.2007	37,8 mm	1,2 mm 3,08 %		nur ein geringfügiges Schrumpfen auf, ohn die Funktionsfähigkeit zu beeinflussen				
	01.06.2006	42,0 mm	3,0 mm	7,69 %	Es war ein sehr starkes Quellen über eine				
NBR	16.06.2006	47,5 mm	m 8,5 mm 21,79 %		relativ kurzen Zeitraum zu beobachten.				

Tab. 13: Messergebnisse der chemischen Beständigkeit der Membranen

Es zeigte sich, dass NBR als Dichtungswerkstoff völlig ungeeignet ist, da sich der einvulkanisierte Messingnippel aus der Membran löst und die Magnetventile unbrauchbar werden. In der Abb. 53 sind die Veränderungen beider Versuchsmuster gut zu erkennen. Die linke Membran besteht aus EPD, die rechte aus NBR.



Abb. 53: Membranen nach Versuchsende (links EPDM, rechts NBR)

Des Weiteren wird noch darauf hingewiesen, dass der Werkstoff PVDF (Polyvinylidenfluorid) für das Kältemittel Aceton ebenfalls ungeeignet ist, da es diesen Werkstoff ebenso wie NBR aufquellen lässt. In der Versuchsanlage mussten die Membranventile gegen einen anderen Typ ausgetauscht werden, da sich ein Bauteil aus PVDF innerhalb der Armatur (Gleitstern) verklemmte und so die Armaturen unbrauchbar machte.

Auf eine Innenanstrich wegen Rostschutz der einzelnen Komponenten, wie Austreiber, Absorber, Kondensator und Verdampfer sollte verzichtet werden, da normale Lacke vom Aceton angelöst werden und so die Anlage nach und nach verunreinigen (mögliche Verschmutzung von Pumpen und Ventilen, siehe Abb. 54). Wenn doch, ist als Behälterauskleidung nur Epoxidfarbe bzw. Zinksilikatfarbe zu verwenden /11/.



Abb. 54: Abgelöste Lackreste

## 3.1.7 Sicherheitstechnische Anmerkungen

Sicherheitstechnische und umweltrelevante Anforderungen für den Bau von Kälteanlagen und Wärmepumpen sind in der DIN EN 378 geregelt, siehe /12/ und /13/. Darin heißt es:

"Der Zweck ist, die von Kälteanlagen und Kältemitteln ausgehenden möglichen Gefährdungen von Personen, Sachen und Umwelt auf ein Mindestmaß zu reduzieren. Diese Gefährdungen sind wesentlich mit den physikalischen und chemischen Eigenschaften der Kältemittel sowie den in Kältemittelkreisläufen auftretenden Drücken und Temperaturen verbunden".

Diese Europäische Norm legt die Anforderungen für die Sicherheit von Personen und Sachen und für die lokale und globale Umwelt fest für:

- stationäre und ortsveränderliche Kälteanlagen jeder Größe, einschließlich Wärmepumpen;
- indirekte Kühl- oder Heizsysteme;
- den Aufstellungsort dieser Kälteanlagen.

Von den in dieser DIN aufgeführten Gefährdungen, die durch unzureichende Sicherheitsmaßnahmen hinsichtlich des Kältemittels Aceton auftreten können, sind in erster Linie zu nennen:

- Entweichen von Kältemittel nach einem Bruch oder Leckwerden;
- Feuer oder Explosion von entweichendem Kältemittel mit nachfolgendem Brandrisiko.

Hinsichtlich der Aufstellung und Inbetriebnahme von Kälteanlagen mit brennbaren Kältemitteln heißt es unter Pkt. 4.3.7 der DIN EN 378-1 /12/:

"Räume, in denen sich irgendein Teil einer Kälteanlage mit brennbarem Kältemittel, ausgenommen Ammoniak oder bis zu einer begrenzten Menge eines anderen brennbaren Kältemittels, befindet, müssen den Anforderungen an "explosionsfähige Atmosphäre" entsprechen."

Dieses erfordert bei Verwendung des Arbeitsstoffpaares Aceton/Zinkbromid gegenüber Wasser/Lithiumbromid bei der Konstruktion und Aufstellung der Kälteanlage gesonderte Maßnahmen.

Die Klassifikation von Kälteanlagen erfolgt nach drei Hauptkriterien. Dies sind:

a) Kälteanlagen werden entsprechend der Art und Weise, wie sie Wärme der Atmosphäre oder dem zu erwärmenden oder zu kühlenden Gut entziehen (Kühlung) oder an dieses abgeben (Erwärmung) eingeteilt.

Die gemäß diesem Forschungsprojekt zu entwickelnde AKA5 gehört zu den Anlagen des Typs *"Indirekt geschlossene System"*, d. h. der Verdampfer kühlt den Wärmeträger, der durch einen geschlossenen Kreislauf fließt und in direkter Verbindung mit dem zu behandelnden Gut steht. Siehe Abschnitt 5.2.2.4 der DIN EN 378-1 /12/.

b) Aufstellungsbereiche sind in Klassen eingeteilt, wobei die Sicherheit von Personen, die bei einer Störung des normalen Betriebs durch die Kälteanlage direkt beeinträchtigt werden können, berücksichtigt wird.

Für die Sicherheit von Kälteanlagen werden der Aufstellungsort, die Anzahl der Personen, die sich an diesem Ort aufhalten sowie die Klassen der Aufstellungsbereiche berücksichtigt. Nach Tabelle 2 der DIN EN 378-1 /12/ ergibt sich für den Aufstellungsort die Klasse "A", d. h. Aufstellung in öffentlichen Gebäuden wie Schulen, Krankenhäuser, Hotels, aber auch Wohnungen in den Personen schlafen dürfen.

- c) Die Kältemittel sind im Hinblick auf ihre Auswirkungen auf die Gesundheit und die Sicherheit (Brennbarkeit und Giftigkeit ) in Gruppen eingeteilt.
  - Hinsichtlich der Brennbarkeit ist das Kältemittels Aceton der Gruppe 3 zuzuordnen. Dabei handelt es sich um Kältemittel, deren Gemisch mit Luft eine untere Explosionsgrenze von weniger als 3,5 % V/V aufweisen /12/.

 In Hinblick auf die Giftigkeit gehört das Kältemittel Aceton der Gruppe A an, d. h. das die zeitgewichtete, gemittelte Konzentration, die keine nachteiligen Auswirkungen auf die meisten Mitarbeiter hat, die Tag für Tag während eines normalen 8 h-Werktages und einer 40 h-Arbeitswoche dieser Konzentration ausgesetzt sind, gleich oder größer 400 ml/m<sup>3</sup> (400 ppm V/V) beträgt. Aceton hat einen MAK-Wert von 500 ppm.

Aus den beiden o. g. Einstufungen ergibt sich für Aceton die Sicherheitsgruppe "A3", d. h. *geringe Giftigkeit* aber *größere Brennbarkeit* und demgemäß die vereinfachte Einstufung in die Gruppe "L3".

Die maximal zulässige Kältemittel-Füllmenge einer Kälteanlage mit einem Kältemittel der Gruppe "L3" und dem Aufstellungsbereich "A" wird nach Abschnitt C.2.3.2 der DIN EN 378-1 /12/ wie folgt angegeben:

- Eine Kälteanlage, bei der alle kältemittelführenden Teile in einem "**besonderen Maschinenraum**<sup>"1</sup> oder "**im Freien**" aufgestellt sind, muss den folgenden Anforderungen genügen:
  - a) über der Erdgleiche ist die Kältemittel-Füllmenge aus den im informativen Anhang E der DIN EN 378-1 angegebenen praktischen Grenzwerten zu errechnen, sie darf 5,0 kg nicht überschreiten;
  - b) unter der Erdgleiche ist die Kältemittel-Füllmenge aus den im informativen Anhang E der DIN EN 378-1 angegebenen praktischen Grenzwerten zu errechnen, sie darf 1,0 kg nicht überschreiten.
- Eine Kälteanlage, die nicht in einem "besonderen Maschinenraum" oder "im Freien" aufgestellt ist, muss eine dauerhaft geschlossene Anlage sein mit einer Kältemittel-Füllmenge, die nach den im informativen Anhang E der DIN EN 378-1 angegebenen praktischen Grenzwerten errechnet wird und 1,5 kg nicht überschreiten darf, vorausgesetzt, es sind keine mit der Kälteanlage verbundenen Zündquellen vorhanden.

Das Kältemittel Aceton ist in Tabelle E.1 der DIN EN 378-1 nicht aufgeführt. Aus der unteren Explosionsgrenze von 2,1 Vol-% und der Molmasse von 58,08 g/mol sowie unter der Maßgabe, dass der praktische Grenzwert nur 20% der unteren Explosionsgrenze betragen darf, lässt sich als maximal erlaubte Aceton-Konzentration in Luft 0,011 kg/m<sup>3</sup> berechnen.

Zusätzliche Auflagen hinsichtlich des Aufstellungsortes und Schutzes von Personen ergeben sich nach DIN EN 378-3 /13/ wenn die Füllmenge des Kältemittels der Gruppe L3 **1,0 kg übersteigt**. In diesem Fall gilt:

- Besondere Maschinenräume für Kälteanlagen, die Kältemittel der Gruppe L3 enthalten, müssen die Anforderungen nach Pkt. 5.6.1 DIN EN 378-3 /13/ (Notausgangstür ins Freie) und nach den Vorschriften für Bereiche mit explosionsfähiger Atmosphäre gebaut sein.
- Übersteigt in einer Kälteanlage die Füllmenge an brennbarem Kältemittel der Gruppe L3 2,5 kg oder an brennbarem Kältemittel der Gruppe L2 25 kg (ausgenommen Ammoniak), dann müssen alle elektrischen Betriebsmittel in jedem Raum, in dem irgendein Teil der Kälteanlage aufgestellt ist, den Anforderungen an explosionsgefährdete Bereiche entsprechen.
- Ein Kältemitteldetektor für Kältemittel der Gruppe L3 muss bei einem Grenzwert ansprechen, der höchstens 25 % der Unteren Explosionsgrenze des Kältemittels in Luft beträgt (siehe DIN EN 378-1 /12/) und einen Alarm auslösen.

Zusammenfassend ist zu sagen, dass bei der Aufstellung der AKA5 mit dem Arbeitsstoffpaar Aceton/Zinkbromid auf alle Fälle besondere Maßnahmen zu beachten und einzuhalten sind, so dass für den geplanten Einsatz eine Aufstellung nur "im Freien" oder in einem dicht geschlossenen, nach Außen belüftbaren Gehäuse, innerhalb eines Gebäudes in Frage kommt.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Gehäuse, die dicht geschlossen gehalten und belüftet werden, können auch als besondere Maschinenräume dienen.

## 3.2 Arbeitsstoffpaar Wasser/Lithiumbromid (ILK)

Die Stoffeigenschaften des Wasser/Lithiumbromid-Gemisches sind aus der Fachliteratur, z. B. Loewer /14/ hinreichend bekannt. Deswegen wird an dieser Stelle auf eine wiederholte Darstellung verzichtet.

## 3.3 Zusammenfassender Vergleich der unterschiedlichen Arbeitsstoffpaare

In Tab. 14 sind die wichtigsten Stoffeigenschaften der in dieser Arbeit untersuchten Arbeitsstoffpaare gegenübergestellt. Es zeigt sich, dass das neue Arbeitsstoffpaar Aceton/Zinkbromid einige positive aber auch negative Eigenschaften gegenüber den beiden herkömmlich in Absorptionskältemaschinen eingesetzten Arbeitsstoffen besitzt.

Zu den positiven Eigenschaften zählen zum einen, die erforderliche geringere Austreibungstemperatur, die den Einsatz von preiswerteren Flachkollektoren ermöglicht und zum anderen die Tatsache, dass die Lösung keine Kristallisationserscheinungen, die zum Ausfall der Maschine führen könnten, zeigt. So konnte in experimentellen Untersuchung an der Versuchs-Absorptionskälteanlage der TU Ilmenau die Funktionsfähigkeit bei einer Austreibungstemperatur von 60 °C nachgewiesen werden (siehe Abb. 9).

Weiterhin spricht für das Arbeitsstoffpaar Aceton/Zinkbromid, dass es wenig korrosiv gegenüber Metallen ist. Lediglich bei Kunststoffen, wie Dichtungen und Membranen, ist die Auswahl etwas eingeschränkt. Ansonsten ist zu beachten, dass Aceton ein Lösungsmittel ist und somit möglichst auf eine Innenanstrich der Apparatebehälter und Einbauten verzichtet werden sollte.

Von den untersuchten Arbeitsstoffpaaren besitzt das Aceton als Kältemittel die niedrigste Verdampfungsenthalpie. Es ist somit mit einem höherem Lösungsumlauf zu rechnen. Allerdings ist die reduzierte Lösungswärme, als Verhältnis der Lösungsenthalpie zur Verdampfungsenthalpie, bei allen untersuchten Gemischen mit ca. 0,09 bis 0,11 in etwa gleich groß, so dass ähnliche COP-Werte von 0,6 bis 0,75 zu erwarten sind. Nur im Tief-Temperaturbereich der Kälteerzeugung verschlechtert sich bei Ammoniak/Wasser-Kältemaschinen die reduzierte Lösungswärme und somit auch der COP-Wert. Der gemessene maximale COP-Wert in der Versuchsanlage der TU Ilmenau Iag zur Zeit nur bei 0,4 für die Aceton/Zinkbromid- und bei 0,6 für die Wasser/Lithiumbromid-Lösung.

Als negative Eigenschaft der Absorptionslösung Aceton/Zinkbromid ist insbesondere die schlechtere Wärmeleitfähigkeit des Kältemittels und der Lösung zu nennen. So ist die spezifische Wärmeleitfähigkeit der nur etwa 1/4 so groß als beim - bzw. Ammoniak/Wasser-Dies wurde auch durch experimentelle Untersuchungen Gemisch. an einem Rohrbündelwärmeübertrager (siehe Abschnitt 3.1.3) bestätigt. Da der Durchsatz der Medien, aufgrund einer vorgegebenen Berieselungsstärke, nicht beliebig erhöht werden kann, sind bei allen Komponenten der Kältemaschine, beim Einsatz der Aceton/Zinkbromid-Lösung, größere Wärmetauscherflächen erforderlich. Des Weiteren zeigt sich, dass die dynamische Viskosität der armen Lösung stark zu nimmt und so zusätzlich den Wärmeübergang negativ beeinflusst und den Druckverlust im Wärmetauscher erhöht.

Ein weiterer Nachteil besteht in den erhöhten Sicherheitsmaßnahmen aufgrund der Brennbarkeit des eingesetzten Kältemittels Aceton. Hier sind entsprechend den Auflagen der DIN EN 378 /12, 13/ je nach Aufstellungsort maximale Füllmengen einzuhalten oder aber die Anlage mit entsprechenden Schutzvorkehrungen zu versehen. Allerdings ist als Vorteil gegenüber einer Ammoniak/Wasser-Kälteanlage der bessere Schutz vor ungewollten Austreten des Kältemittels zu nennen, da sie nicht Überdruck sondern mit Unterdruck betrieben werden.

Der Unterdruck in den Kälteanlagen mit Wasser/Lithiumbromid und Aceton/Zinkbromid kann indes zum Eindringen von Inertgasen führen, die den COP-Wert negativ beeinflussen. Hier ist das Arbeitsstoffpaar Aceton/Zinkbromid gegenüber Wasser/Lithiumbromid im Vorteil, da die Kältemaschine bei einem geringeren relativen Unterdruck arbeitet. Das Eindringen von Inertgasen, schon teilweise durch die Befüllung der Anlage verursacht, kann aber auch hier nicht ganz ausgeschlossen werden. Durch den niedrigen Siedepunkt von Aceton ist eine effektive Nachevakuierung im Betriebszustand der Anlage nur durch gesonderte Maßnahmen möglich (siehe dazu Abschnitt 4).

Die o. g. Aussagen, zu den während der Versuchsdurchführung gemessenen Werte hinsichtlich der Wärmeübertragungseigenschaften und dem Absorptionsverhalten einer Aceton/Zinkbromid-Lösung, decken sich annähernd mit den theoretischen Betrachtungen des ILK Dresden. An dieser Stelle können vergleichenden Messungen folgendes sagen:

- Die Aussage über die äußerst hohe Kristallisationsgefahr bei der Aceton/Zinkbromidlösung trifft nicht zu. Erstens tritt nach bisherigem Kenntnisstand keinerlei Kristallisation auf- selbst bei einer Unterkühlung bis auf 5 °C, und zweitens wird bei der geplanten Antriebstemperatur von ≤ 70 °C die von uns ermittelte Lösungskurve nicht unterschritten.
- Das Hauptziel des Einsatzes des neuen Arbeitsstoffpaares ist der Betrieb einer AKM mit niedrigen Antriebstemperaturen von ca. 50 bis 60 °C. Die Funktionsfähigkeit der Absorptionskältemaschine unter diesen Bedingungen wurden durch wiederholte Messungen bewiesen. Antriebstemperaturen von über 70 °C sind für dieses Arbeitsstoffpaar nicht notwendig.
- Der Einsatz des Arbeitsstoffpaares Aceton/Zinkbromid mit Antriebstemperaturen von ≤ 70 °C bedingt allerdings Absorbertemperaturen von unter 35 °C. Damit wäre der Einsatz auf Gebiete mit gemäßigtem Klima bzw. auf eine Betriebsweise mit nassem Kühlturm begrenzt.

Des Weiteren bedarf es, auf Grund der doch relativ großen Abweichung des theoretisch ermittelten Diffusionskoeffizienten nach der Stokes-Einstein-Gleichung und früheren Veröffentlichungen zum Stoffgemisch Wasser/Lithiumbromid durch das ILK Dresden, weiterer Untersuchungen zur Stoffübertragung bei der Aceton/Zinkbromid-Lösung.

Auf Grund der Vorzüge des Arbeitsstoffpaares H<sub>2</sub>O/LiBr gegenüber dem Arbeitsstoffpaar  $C_3H_6O/ZnBr_2$  in Hinblick auf die thermischen Eigenschaften und den erforderlichen Sicherheitsmaßnahmen sowie auf Wunsch des Industriepartners EAW, wurde sich bei späteren Untersuchungen am entwickelten Versuchsmuster auf das Arbeitsstoffpaar Wasser/Lithiumbromid konzentriert.

Arbeitsstoffpaar (Kältemittel/Absorptionsmittel)		ME	NH₃/H₂O Ammoniak/Wasser	C₃H₅O/ZnBr₂ Aceton/Zinkbromid	H₂O/LiBr Wasser/Lithiumbromid
Druck	_		Hoher Überdruck	Mittlerer Unterdruck	Hoher Unterdruck
Didek	ic		bis 14 bar	min. 120 mbar, abs.	min. 9 mbar, abs.
Druckverhältnis (Pk/Po)	ere		14000 / 5000 mbar = 2,8	364 / 112 mbar = 3,25	42 / 9 mbar = 4,67
bei (Tc/To)	tsb		30 / 5 °C	30 / 5 °C	30 / 5 °C
Wärmeverhältnis (COP, ε)	Jeit	[-]	0,6	0,7 (geplant)	0,75
Heiztemperaturen	Arl	[°C]	> 100°C	> 55°C	> 85°C
Kälteerzeugung		[°C]	< 0°C	10 - 15°C (geplant)	6 - 12°C
Dichte Kältemittel, flüssig (20°C)		[g/cm <sup>3</sup> ]	0,605	0,790	0,998
Verdampfungsenthalpie (Kältemittel bei 20°C)	tel	[kJ/kg]	1369	543	2257
spez. Wärmekapazität Kältemittel, flüssig (20°C)	ltemit	[kJ/kgK]	5,09	2,24	4,184
Spezif. Wärmeleitfähigkeit Kältemittel, flüssig (20°C)	Кä	[W/m·K]	0,524	0,160	0,600
dyn. Viskosität Kältemittel, flüssig (20°C)		[mPa s]	0,143	0,32	1,001
Dichte Lösung (Konzentration	(ji	[g/cm <sup>3</sup> ]	0,76 / 0,835	1,25 / 1,55	1,36 / 1,70
Kältemittel/Lsg. bei 50°C)	itte	[%]	60% / 40%	60% / 40%	60% / 40%
Mischungsenthalpie / kg Lsg. (im Arbeitsbereich)	s onsm	[kJ/kg]	125 330	4360	200240
spez. Wärmekapazität der Lsg. (im Arbeitsbereich)	g aus sorpti	[kJ/kgK]	4,69 4,86	1,20 1,40	2,002,45
Spezif. Wärmeleitfähigkeit der Lösung (im Arbeitsbereich)	-ösun el/Ab:	[W/m·K]	0,435 0,558	0,100,12	0,420,53
dyn. Viskosität Lösung (im Arbeitsbereich)	l temitt	[mPa s]	0,33 0,43	1,3 15	16
Reduzierte Lösungswärme (Lsgenthalpie/Verdenthalpie)	(Kält	[-]	0,09 0,24	0,08 0,11	0,09 0,11
Brennbarkeit (Kältemittel)			nein, 1528 % explosiv	ja, 2,113 % explosiv	nein
Gefahren	eit		stark toxisch	wenig toxisch, ZnBr2 ätzend	nicht toxisch, LiBr ätzend
Korrosionsgefahr	Sicherh		kein Kupfer, Zink oder Messing	wenig korrosiv, aber aufgrund des Lösungsmittels Acetons sind nur wenige Kunststoffe geeignet (Dichtung, Membran)	stark korrosiv, kein Aluminium

Arbeitsstoffpaar		NH <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O	C₃H₀O/ZnBr₂	H <sub>2</sub> O/LiBr
(Kältemittel/Absorptionsmittel)	IVIE	Ammoniak/Wasser	Aceton/Zinkbromid	Wasser/Lithiumbromid
Strombedarf (Pumpen)		2,5 6 % d. Kälteleistung	ca. 1 % d. Kälteleistung	< 1 % d. Kälteleistung
Luftkühlung		ja	ja (geplant)	ja (geplant)
Frostschutz (Kältemittel)		nein	nein	ја
Bemerkungen		<ul> <li>Problem ergeben sich durch:</li> <li>Wasserrückführung aus dem Verdampfer</li> <li>geeigneter Lösungsmittel- pumpen für kleine Anlagen</li> <li>Ammoniak ist leicht flüchtig</li> </ul>	<ul> <li>Probleme ergeben sich durch:</li> <li>Eindringen von Fremdgasen</li> <li>noch hoher Preis für das Arbeitsstoffpaar</li> <li>Positiv ist zu nennen:</li> <li>es gibt keine Lösungs- grenze</li> </ul>	<ul> <li>Probleme ergeben sich durch:</li> <li>Kristallisationsgefahr bei hohen Heiztemperaturen</li> <li>Eindringen von Fremdgasen aufgrund des hohen Vakuums</li> </ul>
Anlagenaufwand		Erhöhter Anlagenaufwand durch: - Dephlegmation und Rektifi- kation (aufgrund des kleinen Siedepunktsunterschied) - hohe Drücke	<ul> <li>Ähnlicher Anlagenaufwand wie bei H2O/LiBr, aber:</li> <li>Lösungspumpe mit größerer Leistung notwendig, da Druckdifferenz höher</li> <li>erhöhte Sicherheitsvor- kehrungen durch Brennbar- keit von Aceton erforderlich</li> </ul>	<ul> <li>Erhöhter Anlagenaufwand durch:</li> <li>sehr niedrige Drücke, die eine Nachevakuierung er- forderlich machen</li> <li>Positiv ist zu nennen:</li> <li>der Aufbau vereinfacht sich durch Wegfall von Dephleg- mation und Rektifikation</li> </ul>
Anlagenkompaktheit		Sehr kompakt, da ein Einsatz von kompakten Apparaten und Plattenwärmeübertragern für die Wärme- und Stoffüber- tragung möglich ist	Kompakte Gestaltung ähnlich H2O/LiBr, aber aufgrund der schlechteren Wärmeüber- tragungsverhältnisse werden größere Tauscherflächen benötigt	Kompakte Gestaltung infolge hoher Dampfvolumenströme und geringe maximal mögliche Druckverluste nur begrenzt möglich.
Neuheitsgrad		- bekannt	<ul> <li>befindet sich noch im Forschungsstadium</li> </ul>	- bekannt
Schlussfolgerung		<ul> <li>Einsatz auch im Tiefkälte- bereich unter 0°C oder in Kleinstkälteanlagen (wie Kühlschränke) möglich</li> </ul>	<ul> <li>auch für Flachkollektoren geeignet, da nur niedrige Heiztemperaturen erforder- lich sind</li> </ul>	<ul> <li>Einsatzbereich f ür K älte- erzeugung  über 0°C</li> </ul>

Tab. 14: Vergleich der untersuchten Arbeitsstoffpaare

## 8 Zusammenfassung

Das Gesamtziel des Vorhabens besteht darin, im Kälteleistungsbereich kleiner 5kW eine solare Klimaanlage zur thermisch angetriebenen Kälteerzeugung für kleinere Gebäude zu entwickeln und als Funktionsmuster aufzubauen und zu testen, um später als Prototypanlage beim Industriepartner zu fertigen.

In diesem Bericht wurden die Hauptergebnisse des o.g. Vorhabens dargestellt. Der Bericht beinhaltet 8 Kapitel und einen Anhang sowie einen Erfolgskontrollbericht.

Nach einer Einleitung über die energetische und wirtschaftliche Bedeutung der solar unterstützen Klimatisierung im Kleinleistungsbereich wurde im zweiten Kapitel eine kurze Darstellung zum Stand der Technik vorgenommen.

Im Kapitel 3 wurden einige Untersuchungen zur Ermittlung der fehlenden thermodynamischen Daten des neuen Arbeitsstoffpaar Aceton/ZnBr<sub>2</sub> durchgeführt und diese mit denjenigen von H<sub>2</sub>O/LiBr verglichen, um eine Entscheidung für das günstige Arbeitsstoffpaar zu treffen. Die Voruntersuchungen des neuen Arbeitsstoffpaares Aceton/Zinkbromid haben gezeigt, das der Einsatz dieses Arbeitsstoffpaares beim Vorhandensein von hohen Antriebstemperaturen (mehr als 70 °C) energetisch nicht effektiv ist. Deswegen wurden die weiteren Untersuchungen mit dem konventionellen Arbeitsstoffpaar H<sub>2</sub>O/LiBr weitergeführt.

Im Kapitel 4 wurden einige Untersuchungen zur Inertgasabführung durchgeführt, um dessen schlechten Einfluss auf die Kälteleistung des Absorptionskälteaggregates auszuschließen.

In den Kapiteln 5 und 6 wurden die Kreisprozessberechnungen und Auslegungsberechnungen der Funktionsmuster in Zusammenarbeit mit den Projektpartnern durchgeführt und dem Industriepartner weitergegeben, um den Funktionsmuster zu fertigen.

Die Untersuchungsergebnisse des ersten Versuchsmusters wurden im Kapitel 7 dargestellt. Anhand der Auswertung dieser Ergebnisse wurden einige Verbesserungen hinsichtlich der inneren Energieverluste beim Aufbau des zweiten Versuchsmusters (wurde dann vermessen bei ILK Dresden) vorgenommen.

Die Untersuchungen haben gezeigt, dass durch den Industriepartner EAW Energieanlagenbau GmbH, aufgebaute 5 kW Absorptionskältemaschine (als Funktionsmuster) mit dem Arbeitsstoffpaar H<sub>2</sub>O/LiBr der Auslegungsdaten entspricht. So konnte man eine Kälteleistung in Höhe von 4,5 kW bei einer Austreibungstemperatur von 95 °C, Kühlwassertemperatur von 33 °C und Verdampfungstemperatur von 13 °C erreichen. Das Wärmeverhältnis betrug dabei 0,68.

Weiterhin wurden im Laufe des Projektes einige Verbesserungsvorschläge bezüglich der Gestaltung der Anlage abgeleitet und beim Aufbau des zweiten Funktionsmusters berücksichtigt. Damit würde die Kältemaschine kompakter und preisgünstiger (durch Ersparnis beim Baumaterial).

Ein weiterer Schwerpunkt bei den Untersuchungen war der Einfluss des Inertgases auf die Kälteleistung und Effektivität der Maschine. Die Untersuchungsergebnisse haben bestätigt, dass die Inertgase diese gravierend vermindern und zwar bis zu 20% und mehr. Deswegen soll diese Problematik bei der nächsten Anschlussphase des Projektes weiter behandelt werden.

## 9 <u>Quellenverzeichnis</u>

- /1/ **Zeitschrift**: "DIE KÄLTE und Klimatechnik", Genter Verlag, 59. Jahrgang, Ausgabe November 2006
- /2/ EU-Studie: "Energieeffizienz von Raumklimageräten" Das ist die Basis für das Label-System. CCI 11/2001, S. 50, 52
- /3/ **Zeitschrift**: "DIE KÄLTE und Klimatechnik", Genter Verlag, 58. Jahrgang, Ausgabe Dezember 2005
- /4/ S. Ajib, A. Karno: "Thermo physical properties of acetone-zinc bromide for using in a low temperature driven absorption refrigeration machine", Heat and Mass Transfer (2008) 45:61-70, Springer-Verlag
- /5/ **S. AI-Najjar**: "Untersuchung geeigneter Arbeitsstoffpaare für Absorptionskältemaschinen unter Berücksichtigung der Wärmeprozessoptimierung", Dissertation, Technische Universität, Ilmenau 2001
- /6/ D. Schmidt: "Analytische Ermittlung der thermodynamischen Eigenschaften des Acetons zur Anwendung als Kältemittel", Studienarbeit, Technische Universität, Ilmenau 2005
- /7/ T. Heinke: "Ermittlung der Wärmeübertragungskoeffizienten eines Rohrbündelwärmetauschers unter Anwendung verschiedener Fluide", Studienarbeit, Technische Universität, Ilmenau 2006
- /8/ S. Ajib, A. Karno, A. Nilius, J. Aust: "Optimierung der Betriebsweise einer Absorptionskälteanlage zur Kühlung und Raumklimatisierung unter Anwendung von neuen Arbeitsstoffpaaren und Niedertemperaturantriebsquellen", Abschlussbericht BMWA-Projekt 0327320A, Technische Universität, Ilmenau 2006
- /9/ **VDI-Wärmeatlas:** "Charakteristische Stoffkonstanten", Springerverlag Berlin, 8. Auflage, Abschnitt DA, Heidelberg 2006
- /10/ A. Karno: "Simulation und Optimierung der Betriebsweise einer solarthermisch betriebenen Absorptionskältemaschine unter Berücksichtigung verschiedener Arbeitsstoffpaare", Dissertation, Technische Universität Ilmenau 2006
- /11/ **Sicherheitsdatenblatt**: "Aceton", Version 9, Fassung 2001/58/EG vom 19.09.2005, AUG. HEDINGER GmbH & Co. KG, Stuttgart
- /12/ DIN EN 378-1: "Kälteanlagen und Wärmepumpen Sicherheitstechnische und umweltrelevante Anforderungen – Teil 1: Grundlegende Anforderungen, Definitionen, Klassifikationen und Auswahlkriterien", Deutsche Fassung, September 2000
- /13/ DIN EN 378-3: "Kälteanlagen und Wärmepumpen Sicherheitstechnische und umweltrelevante Anforderungen – Teil 3: Aufstellungsort und Schutz von Personen", Deutsche Fassung, September 2000
- /14/ *H. Loewer.:* "Thermodynamische und physikalische Eigenschaften der wässrigen Lithiumbromid-Lösung", Dissertation, Technische Hochschule Karlsruhe 1960
- /15/ *H. Loewer.:* "Absorptionswärmepumpen", Reihe Wärmepumpen Band 6, Verlag C.F. Müller Karlsruhe 1987
- /16/ *Hitachi Zosen Corp.:* "Deaerating device for absorption type freezer", Patent: JP 5-052452 A, 28.08.1991
- /17/ *Rinnai Corp. Osaka Gas Co. Ltd.:* "Vacuum keeping device for absorption refrigerating machine", Patent: JP 2001-263875 A, 15.03.2000
- /18/ *Rinnai Corp. Osaka Gas Co. Ltd.:* "Non-condensable gas discharging device for refrigerating machine", Patent: JP 2001-263876 A, 16.03.2000

- /19/ Phönix Sonnen Wärme AG.: "Absorptionskältemaschine", Offenlegungsschrift: DE 10 2004 039 327 A1, 02.03.2006
- /20/ **Proper:** "Programm zur Berechnung von Stoffwerten", Version 8, Lauterbach Verfahrenstechnik, Eggenstein-Leopoldshafen
- /21/ VDI-Wärmeatlas: "Wärmeübergang an berippten Oberflächen", Springerverlag Berlin,
   8. Auflage, Abschnitt Mb, Heidelberg 2006
- R. Plank: "Handbuch der Kältetechnik", Band 6 "Wärmeaustauscher" von F. Steimle und K. Stephan, Springerverlag Berlin 1988
- R. Plank: "Handbuch der Kältetechnik", Band 7 "Sorptionskältemaschinen" von W. Niebergall, Springerverlag Berlin 1959
- /24/ S. Ajib, W. Günther: "Solar cooling and air conditioning, an overview and some results of investigation on an absorption refrigeration machine operated with different work solutions and different cold capacities", IESC 2008, The First International Engineering Sciences Conference, 2<sup>nd</sup> till 4<sup>th</sup> November 2008, Aleppo/Syria
- /25/ S. Ajib, W. Günther: "Investigation results of an absorption refrigeration machine operated solar thermally for cooling and air conditioning under using of a new work solution", Proceeding of 2<sup>nd</sup> International Conference Solar air condition, Tarragona, October 17<sup>th</sup>-18<sup>th</sup>, 2007, OTTI college pages 510-516

# Anhang

# A 1 Anlage 1: Ergebniskontrollbericht

## A 1.1 Beitrag des Ergebnisses zu den förderpolitischen Anforderungen des Vorhabens

Das förderpolitische Ziel des Vorhabens besteht in der Entwicklung einer Absorptionskältemaschine, die solarthermisch betrieben werden kann und im Kleinleistungsbereich (3-5) KW liegt, um diese zur Klimatisierung von Ein- und Zweifamilien Wohnungen einzusetzen.

Das Ergebnis dieses Projektes lässt sich in folgenden Punkten auf die förderpolitischen Ziele des Projektes beziehen:

- Die im Projektplan vorgesehenen Funktionsmuster wurden aufgebaut und getestet. Die Testergebnisse haben die Übereinstimmung der Untersuchungsergebnisse mit den Auslegungsdaten bestätigt. So könnte man eine Kälteleistung in Höhe von 4,5 kW bei einer Austreibungstemperatur von 95 °C, Kühlwassertemperatur von 33 °C und Verdampfungstemperatur von 13 °C erreichen. Das Wärmeverhältnis betrug dabei 0,68.
- Beim zweiten gebauten Funktionsmuster hat man einige Verbesserungen bei der Gestaltung und Leistung des Funktionsmusters erreicht.
- Die Kompaktheit des Funktionsmusters wurde berücksichtigt und realisiert.

Die erworbenen Erkenntnisse im Betrieb der Absorptionskältetechnik in diesem Leistungsbereich ermöglicht die Weiterführung der Entwicklung der Funktionsmuster bis zum Prototyp und dann zur Marktreifeanlage. Man hofft damit, die intensiv stromverbrauchenden Kompressionskälteanlagen zu ersetzen und demzufolge einen Beitrag zur Verminderung des Verbrauchs an konventionellen Energieträger und dadurch Verminderung der Schadstoffemissionen zu leisten.

## A 1.2 Wissenschaftlich-technische Ergebnisse, Nebenergebnisse, gesammelte wesentliche Erfahrungen

Die wissenschaftlich-technischen Ergebnisse des Projektes sollen an dieser Stelle noch einmal in Bezug auf die Arbeitspakete dargestellt werden.

Im ersten Teil des Projekts wurden die theoretischen Grundlagen der Aufgabenstellung erarbeitet. Hier wurden einerseits die Grundlagen der Wärme- und Stoffübertragungsvorgänge untersucht, die im Prozess der Absorptionskälteanlagentechnik die wesentlichen Vorgänge darstellen. Es wurden Methoden zur Berechnung der Vorgänge, auch unter Anwendung der neuen Arbeitsstoffpaarkombination, entwickelt. Hieraus wurden die fehlenden Stoffdaten des neuen Arbeitsstoffpaares Aceton/ZnBr<sub>2</sub> ermittelt und mit denjenigen des konventionellen bekannten H<sub>2</sub>O/LiBr verglichen. Man konnte feststellen, dass bei hohen Antriebstemperaturen größer als 70 °C die thermodynamischen Eigenschaften des Arbeitsstoffpaares H<sub>2</sub>O/LiBr denjenigen von Aceton/ZnBr<sub>2</sub> überlegen sind. Deswegen wurden die weiteren Untersuchungen mit dem Arbeitsstoffpaar H<sub>2</sub>O/LiBr weitergeführt und dieses Arbeitsstoffpaar in den Funktionsmustern eingesetzt.

Im zweiten Arbeitspaket wurden verschiedene Gestaltungsmöglichkeiten der Funktionsmuster diskutiert, mit den Projektpartnern abgestimmt und entwürfen, sowie die Hauptkomponenten ausgelegt und beim Industriepartner gefertigt.

Die praktischen Untersuchungen begannen mit dem ersten Funktionsmuster, welches gleich mit dem Arbeitsstoffpaar H<sub>2</sub>O/LiBr befüllt wurde. Die Untersuchungen befassten sich mit der Ermittlung der Betriebscharakteristik des Funktionsmusters unter bestimmten definierten Betriebsbedingungen. So konnte man nach Auswertung der Untersuchungsergebnisse die Verbesserungsvorschläge ableiten und beim Bau des zweiten Funktionsmusters

berücksichtigen. Dies führte zur Kompaktheit der Anlage und zur Verbesserung der Leistungsdaten (Verbesserung der erzielten Kälteleistung um ca. 24 % und das Wärmeverhältnis um ca. 36 % bei den Betriebstemperaturen von: Heizwassereintrittstemperatur  $T_H$ = 90 °C, Kühlwassereintrittstemperatur  $T_k$ = 27 °C und Kaltwassertemperatur  $T_0$ = 13 °C (siehe Abb. 10 vom Bericht ILK Dresden).

Im dritten Teil wurden Untersuchungen zur Inertgasabführung durchgeführt. Die Untersuchungsergebnisse haben bestätigt, dass die Inertgase in der Anlage eine Reduzierung der Kälteleistung bis zu 20% oder mehr verursachen und demzufolge auch das Wärmeverhältnis der Anlage negativ beeinflussen. Deswegen wurden einige Gestaltungsmaßnahmen zur Abführung der Inertgase während des Betriebs der Anlage untersucht und ausgewertet.

#### A 1. 3 Nutzen und Verwertbarkeit der Ergebnisse

Wie in den ersten Abschnitten genannt wurde, wurden während der Bearbeitungszeit des Projektes zwei Funktionsmuster einer Kleinabsorptionskälteanlage aufgebaut und erfolgreich getestet. Die Funktionsmuster haben die wesentlichen vorgesehenen Anforderungen bei unterschiedlichen Betriebsbedingungen erfüllt. Auch bei hohen Umgebungstemperaturen und trockener Rückkühlung werden Kaltwassertemperaturen bereitgestellt die eine teilweise Entfeuchtung der Luft ermöglichen. Durch weitere Optimierung der Anlage kann eine Steigerung der Kälteleistung sowie des Wärmeverhältnisses erreicht werden. Damit sind die technischen Voraussetzungen für die Weiterentwicklung des Gerätes zur Marktreife geschaffen. Wie im Projektantrag dargestellt, sollte dieser nächste Schritt sein. Dabei werden auch die peripheren Komponenten der Gesamtanlage (Speicher, solarthermische Systemtechnik, Kälteübergabe, Steuerung der Gesamtanlage) berücksichtigt.

Die Voraussetzungen für eine erfolgreiche Markteinführung einer solarthermischen angetriebenen Absorptionskälteanlage im Leistungsbereich von 5 kW haben sich während der Projektlaufzeit verbessert. Die Preise für Strom und fossile Energieträger sind gestiegen. Gleichzeitig wurde das neue Erneuerbare - Energien - Wärmegesetz, welches diese neue Technik unterstützt, im Juni 2008 verabschiedet. Auch in anderen Staaten nimmt das Interesse zur Nutzung der Solarthermie ebenfalls stark zu.

Die während der Bearbeitungszeit des Projektes gestiegenen Stahl und Kupferpreise, werden durch Optimierung der Gestaltung der Komponenten der Anlage kompensiert. Eine weitere deutliche Senkung der Fertigungskosten muss, neben der Gewährleistung eines effizienten, wartungsarmen und langlebigen Betriebs, wesentliches Ziel eines Anschlussprojektes sein. Wenn es gelingt, diese Ziele zu erreichen, bestehen gute Chancen für eine erfolgreiche Markteinführung einer Kleinabsorptionskältemaschine mit langfristig hohen Stückzahlen. Sie kommt für viele Anwender mit einer bestehenden solarthermischen Anlage mit Heizungsunterstützung in Betracht. Die Zusatzinvestition für den Anwender besteht dann nur in dem Kältesystem. Für die Bereitstellung der Antriebsenergie fallen dann keine Mehrkosten an. Somit soll diese Aufgabe u. a. bei der Bearbeitung der nächsten Projektphase berücksichtigt werden.

Durch den möglichen Einsatz von quasi kostenlos (aufgrund nur selten vorliegender alternativer Nutzbarkeit) zur Verfügung stehender Antriebsenergie ist nicht nur ein herausregender wirtschaftlicher Nutzen zu erwarten, sondern darüber hinaus auch der umweltpolitische Aspekt zu nennen. Es erfolgt durch den Einsatz der untersuchten Technik ein wesentlicher Beitrag zur Primärenergieeinsparung sowie zur Reduzierung des globalen CO<sub>2</sub>-Ausstoßes.

## A 1.4 Anschlussmöglichkeiten für weitere Projektphase

Die im Rahmen des Projekts dargestellten positiven Ergebnisse führen zwangsläufig zur Motivation zur Beantragung eines Anschlussprojekts im Sinne von weiteren Untersuchungen zur Optimierung des Funktionsmusters und zur Fertigung einer Prototypanlage bei dem Industriepartner. Anschließend soll eine marktreife Anlage mit einer Kälteleistung von 5 kW herstellbar sein.

## A 1.5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Das Vorhaben wurde als Kooperationsprojekt der Fa. WEGRA Anlagenbau GmbH, dem Institut für Luft- und Kältetechnik und der Technischen Universität Ilmenau beantragt und durchgeführt.

Die Kompetenzfelder der drei Partner haben sich innerhalb des Projektes sehr gut ergänzt und zu einer erfolgreichen Realisierung des Projektes beigetragen.

Weiterhin wurde während der Projektbearbeitungszeit mit verschiedenen Komponentenherstellern, wie z.B. Wärmeübertrager und Messgeräte, kooperiert, um geeignete Ausrüstungen und Geräte für die Versuchsstände auszuwählen.

## A 1.6 Arbeiten, die zu keiner Lösung geführt haben

Alle durchgeführten Arbeiten während der Bearbeitungszeit des Projektes haben zu Ergebnissen geführt, dabei war insbesondere wichtig, die Funktionsfähigkeit der aufgebauten Funktionsmuster nachzuweisen und notwendige Verbesserungsvorschläge abzuleiten. Dieses gelang durch die gute Zusammenarbeit der Projektpartner sehr gut.

Die Schwerpunkte, die noch weiteruntersucht werden sollen, sind:

- Einfluss der Berieselungsart und Stärke an und in den Wärmeübertragern auf die Leistungen der Komponenten und erzielte Kälteleistung der Anlage
- Weitere Untersuchungen zur Problematik Inertgasabführung
- Untersuchung verschiedener Rückkühlkonzepte.

## A 1.7 Präsentationsmöglichkeiten für mögliche Nutzer

Die Untersuchungsergebnisse wurden teilweise in einigen internationalen Konferenzen [24, 25] vorgestellt. Es ist auch geplant, die Ergebnisse auf dem Fachkongress: 3rd International Conference Solar Air-Conditioning, 2009 in Italien zu präsentieren.

## A 1.8 Einhaltung der Kosten- und Zeitplanung

Die vorgesehene Kostenplanung des Projektes konnte eingehalten werden. Bei der Zeitplanung kam es zu Verzögerungen bei der Beschaffung des Funktionsmusters und demzufolge bei Durchführung der praktischen Untersuchungen. Es wurde durch den Projektträger eine beantragte kostenneutrale Verlängerung des Forschungsprojektes genehmigt.

Durch die zeitliche Verlängerung kam es zu keiner Erhöhung der Projektkosten.

т [К] 250

# Anlage 2: "Physikalische und thermodynamische Stoffdaten von Aceton"

						Verdam	pfungs-
		Dichte	spez. Wärme- kapazität	dynamische Viskosität	Wärmeleit- fähigkeit	druck	enthalpie
		nach Reid	nach WA	nach Reid	nach Natan	nach Reid	nach Reid
		[kg/m³]	[kJ/kg·K]	[mPa·s]	[W/m·K]	[mbar]	[kJ/kg]
[K]	т [°С]	ρ'	C <sub>P</sub> '	η'	λ'	p <sub>s</sub>	$\Delta h_v$
250	-23,15	838,24	2,1154	0,51165	0,18239	20,88	581,68
251	-22,15	837,21	2,1182	0,50514	0,18188	22,33	580,82
252	-21,15	836,17	2,1209	0,49877	0,18138	23,86	579,96
253	-20,15	835,13	2,1237	0,49253	0,18087	25,48	579,10
254	-19,15	834,08	2,1265	0,48642	0,18036	27,20	578,24
255	-18,15	833,04	2,1293	0,48043	0,17986	29,01	577,37
256	-17,15	832,00	2,1321	0,47456	0,17936	30,93	576,50
257	-16,15	830,95	2,1349	0,46880	0,17886	32,95	575,63
258	-15,15	829,90	2,1377	0,46316	0,17835	35,09	574,76
259	-14,15	828,86	2,1406	0,45763	0,17785	37,34	573,89
260	-13,15	827,81	2,1434	0,45221	0,17735	39,72	573,01
261	-12,15	826,76	2,1463	0,44689	0,17686	42,22	572,13
262	-11,15	825,70	2,1492	0,44168	0,17636	44,86	571,25
263	-10,15	824,65	2,1521	0,43656	0,17586	47,63	570,37
264	-9,15	823,59	2,1550	0,43154	0,17537	50,56	569,48
265	-8,15	822,54	2,1579	0,42662	0,17487	53,63	568,59
266	-7,15	821,48	2,1609	0,42179	0,17438	56,86	567,70
267	-6,15	820,42	2,1638	0,41705	0,17389	60,25	566,81
268	-5,15	819,36	2,1668	0,41240	0,17339	63,82	565,92
269	-4,15	818,30	2,1698	0,40783	0,17290	67,56	565,02
270	-3,15	817,23	2,1728	0,40335	0,17241	71,49	564,12
271	-2,15	816,17	2,1758	0,39895	0,17192	75,60	563,22
272	-1,15	815,10	2,1788	0,39463	0,17144	79,92	562,32
273	-0,15	814,03	2,1818	0,39038	0,17095	84,44	561,41
274	0,85	812,96	2,1849	0,38622	0,17046	89,18	560,50
275	1,85	811,89	2,1880	0,38212	0,16998	94,13	559,59
276	2,85	810,82	2,1910	0,37810	0,16949	99,32	558,68
277	3,85	809,74	2,1941	0,37415	0,16901	104,75	557,76
278	4,85	808,67	2,1972	0,37027	0,16853	110,42	556,84
279	5,85	807,59	2,2003	0,36646	0,16804	116,35	555,92
280	6,85	806,51	2,2035	0,36272	0,16756	122,54	555,00
281	7,85	805,43	2,2066	0,35903	0,16708	129,01	554,07
282	8,85	804,35	2,2098	0,35542	0,16661	135,76	553,14
283	9,85	803,26	2,2129	0,35186	0,16613	142,80	552,21
284	10,85	802,18	2,2161	0,34836	0,16565	150,14	551,28
285	11,85	801,09	2,2193	0,34492	0,16517	157,80	550,34
286	12,85	800,00	2,2225	0,34154	0,16470	165,78	549,40
287	13,85	798,91	2,2257	0,33822	0,16423	174,09	548,46
288	14,85	797,82	2,2290	0,33495	0,16375	182,74	547,52
289	15,85	796,72	2,2322	0,33174	0,16328	191,75	546,57

#### Stoffwerte von Aceton, flüssig

290	16,85	795,62	2,2355	0,32857	0,16281	201,13	545,62
291	17,85	794,53	2,2387	0,32546	0,16234	210,88	544,67
292	18,85	793,43	2,2420	0,32240	0,16187	221,02	543,72
293	19,85	792,33	2,2453	0,31939	0,16140	231,56	542,76
294	20,85	791,22	2,2486	0,31643	0,16093	242,51	541,80
295	21,85	790,12	2,2520	0,31352	0,16047	253,88	540,84
296	22,85	789,01	2,2553	0,31065	0,16000	265,69	539,87
297	23,85	787,90	2,2586	0,30782	0,15954	277,95	538,90
298	24,85	786,79	2,2620	0,30504	0,15907	290,68	537,93
299	25,85	785,68	2,2654	0,30231	0,15861	303,87	536,96
300	26,85	784,56	2,2688	0,29961	0,15815	317,55	535,98
301	27,85	783,45	2,2722	0,29696	0,15769	331,74	535,00
302	28,85	782,33	2,2756	0,29435	0,15723	346,44	534,01
303	29,85	781,21	2,2791	0,29178	0,15677	361,66	533,03
304	30,85	780,08	2,2825	0,28925	0,15631	377,43	532,04
305	31,85	778,96	2,2860	0,28676	0,15585	393,76	531,05
306	32,85	777,83	2,2894	0,28430	0,15539	410,66	530,05
307	33,85	776,71	2,2929	0,28188	0,15494	428,14	529,05
308	34,85	775,57	2,2964	0,27950	0,15448	446,22	528,05
309	35,85	774,44	2,3000	0,27715	0,15403	464,92	527,05
310	36,85	773,31	2,3035	0,27484	0,15358	484,25	526,04
311	37,85	772,17	2,3070	0,27256	0,15313	504,23	525,03
312	38,85	771,03	2,3106	0,27031	0,15268	524,87	524,02
313	39,85	769,89	2,3142	0,26810	0,15223	546,19	523,00
314	40,85	768,75	2,3178	0,26592	0,15178	568,20	521,98
315	41,85	767,60	2,3214	0,26377	0,15133	590,92	520,96
316	42,85	766,45	2,3250	0,26165	0,15088	614,37	519,93
317	43,85	765,30	2,3286	0,25956	0,15044	638,56	518,90
318	44,85	764,15	2,3323	0,25751	0,14999	663,52	517,87
319	45,85	763,00	2,3360	0,25548	0,14955	689,25	516,83
320	46,85	761,84	2,3396	0,25347	0,14910	715,78	515,79
321	47,85	760,68	2,3433	0,25150	0,14866	743,11	514,74
322	48,85	759,52	2,3471	0,24956	0,14822	771,28	513,70
323	49,85	758,35	2,3508	0,24764	0,14778	800,30	512,65
324	50,85	757,19	2,3545	0,24575	0,14734	830,18	511,59
325	51,85	756,02	2,3583	0,24388	0,14690	860,95	510,53
326	52,85	754,85	2,3621	0,24204	0,14646	892,61	509,47
327	53,85	753,67	2,3659	0,24022	0,14603	925,20	508,41
328	54,85	752,50	2,3697	0,23843	0,14559	958,73	507,34
329	55,85	751,32	2,3735	0,23666	0,14515	993,22	506,27
330	56,85	750,14	2,3774	0,23492	0,14472	1028,68	505,19
331	57,85	748,95	2,3812	0,23320	0,14429	1065,14	504,11
332	58,85	747,77	2,3851	0,23150	0,14386	1102,62	503,03
333	59,85	746,58	2,3890	0,22983	0,14342	1141,13	501,94
334	60,85	745,38	2,3929	0,22818	0,14299	1180,70	500,85
335	61.85	744,19	2,3968	0.22655	0,14257	1221.34	499.75
336	62,85	742,99	2,4008	0,22494	0,14214	1263.08	498.66
337	63,85	741.79	2.4048	0.22335	0.14171	1305.93	497.55
338	64.85	740.59	2,4088	0.22178	0.14128	1349.92	496.45
339	65,85	739,38	2,4128	0,22023	0,14086	1395.07	495.33
340	66.85	738.17	2.4168	0.21870	0.14043	1441.39	494.22
341	67,85	736.96	2,4208	0,21719	0,14001	1488.91	493.10
	,	, -	,				, -

342	68,85	735,75	2,4249	0,21570	0,13959	1537,65	491,98
343	69,85	734,53	2,4290	0,21423	0,13916	1587,62	490,85
344	70,85	733,31	2,4331	0,21278	0,13874	1638,86	489,72
345	71,85	732,09	2,4372	0,21134	0,13832	1691,38	488,58
346	72,85	730,86	2,4414	0,20993	0,13790	1745,21	487,44
347	73,85	729,63	2,4455	0,20853	0,13749	1800,35	486,30
348	74,85	728,40	2,4497	0,20715	0,13707	1856,85	485,15
349	75,85	727,16	2,4539	0,20578	0,13665	1914,71	483,99
350	76,85	725,92	2,4582	0,20444	0,13624	1973,97	482,83
351	77,85	724,68	2,4624	0,20310	0,13582	2034,63	481,67
352	78,85	723,44	2,4667	0,20179	0,13541	2096,74	480,50
353	79,85	722,19	2,4710	0,20049	0,13500	2160,29	479,33
354	80,85	720,94	2,4753	0,19921	0,13459	2225,33	478,15
355	81,85	719,68	2,4797	0,19794	0,13418	2291,87	476,97
356	82,85	718,42	2,4841	0,19668	0,13377	2359,94	475,79
357	83,85	717,16	2,4885	0,19545	0,13336	2429,55	474,60
358	84,85	715,89	2,4929	0,19422	0,13295	2500,74	473,40
359	85,85	714,62	2,4973	0,19301	0,13254	2573,51	472,20
360	86,85	713,35	2,5018	0,19182	0,13214	2647,91	470,99
361	87,85	712,07	2,5063	0,19064	0,13173	2723,94	469,78
362	88,85	710,79	2,5108	0,18947	0,13133	2801,64	468,57
363	89,85	709,51	2,5154	0,18832	0,13092	2881,03	467,34
364	90,85	708,22	2,5199	0,18717	0,13052	2962,12	466,12
365	91,85	706,93	2,5245	0,18605	0,13012	3044,95	464,89
366	92,85	705,64	2,5292	0,18493	0,12972	3129,54	463,65
367	93,85	704,34	2,5338	0,18383	0,12932	3215,91	462,41
368	94,85	703,03	2,5385	0,18274	0,12892	3304,08	461,16
369	95,85	701,73	2,5433	0,18166	0,12853	3394,09	459,90
370	96,85	700,41	2,5480	0,18060	0,12813	3485,95	458,65
371	97,85	699,10	2,5528	0,17955	0,12773	3579,68	457,38
372	98,85	697,78	2,5576	0,17851	0,12734	3675,32	456,11
373	99,85	696,46	2,5625	0,17748	0,12695	3772,89	454,83
374	100,85	695,13	2,5674	0,17646	0,12655	3872,40	453,55
375	101,85	693,80	2,5723	0,17545	0,12616	3973,90	452,26
376	102,85	692,46	2,5772	0,17445	0,12577	4077,39	450,97
377	103,85	691,12	2,5822	0,17347	0,12538	4182,91	449,67
378	104,85	689,77	2,5872	0,17249	0,12499	4290,49	448,36
379	105,85	688,42	2,5923	0,17153	0,12460	4400,13	447,05
380	106,85	687,07	2,5974	0,17058	0,12422	4511,88	445,73
381	107,85	685,71	2,6025	0,16963	0,12383	4625,76	444,40
382	108,85	684,34	2,6077	0,16870	0,12344	4741,78	443,07
383	109,85	682,97	2,6129	0,16778	0,12306	4859,98	441,73
384	110,85	681,60	2,6182	0,16687	0,12268	4980,39	440,39
385	111,85	680,22	2,6235	0,16596	0,12229	5103,02	439,04
386	112,85	678,84	2,6288	0,16507	0,12191	5227,91	437,68
387	113,85	677,45	2,6342	0,16418	0,12153	5355,08	436,31
388	114,85	676,05	2,6396	0,16331	0,12115	5484,55	434,94
389	115,85	674,65	2,6451	0,16244	0,12077	5616,36	433,56
390	116,85	673,25	2,6506	0,16158	0,12040	5750,52	432,17

			Dichte		spez. Wärme- kapazität	dynamische Viskosität	Wärmeleit- fähigkeit
			nach Reid		nach WA	nach Reid	nach WA
			[kg/m³]		[kJ/kg·K]	[mPa·s]	[W/m·K]
T [K]	т [°С]	p [mbar]	ρ"	p [bar]	C <sub>P</sub> "	η"	λ"
250	-23,15	470		0,1-10		0,006988	
251	-22,15	470		0,1-10		0,007016	
252	-21,15	470		0,1-10		0,007044	
253	-20,15	470		0,1-10		0,007073	
254	-19,15	470		0,1-10		0,007101	
255	-18,15	470		0,1-10		0,007130	0,011084
256	-17,15	470		0,1-10		0,007159	0,011167
257	-16,15	470		0,1-10		0,007187	0,011249
258	-15,15	470		0,1-10		0,007216	0,011332
259	-14,15	470		0,1-10		0,007244	0,011416
260	-13,15	470		0,1-10		0,007273	0,011499
261	-12,15	470		0,1-10		0,007301	0,011583
262	-11,15	470		0,1-10		0,007330	0,011668
263	-10,15	470		0,1-10		0,007359	0,011752
264	-9,15	470		0,1-10		0,007387	0,011837
265	-8,15	470		0,1-10		0,007416	0,011922
266	-7,15	470		0,1-10		0,007445	0,012007
267	-6,15	470		0,1-10		0,007473	0,012093
268	-5,15	470		0,1-10		0,007502	0,012179
269	-4,15	470		0,1-10		0,007531	0,012265
270	-3,15	470		0,1-10		0,007559	0,012352
271	-2,15	470		0,1-10		0,007588	0,012438
272	-1,15	470		0,1-10		0,007617	0,012526
273	-0,15	470		0,1-10		0,007646	0,012613
274	0,85	470		0,1-10		0,007674	0,012701
275	1,85	470		0,1-10		0,007703	0,012789
276	2,85	470		0,1-10		0,007732	0,012877
277	3,85	470		0,1-10		0,007761	0,012965
278	4,85	470		0,1-10		0,007790	0,013054
279	5,85	470		0,1-10		0,007818	0,013143
280	6,85	470	1,2076	0,1-10	1,3380	0,007847	0,013233
281	7,85	470	1,2029	0,1-10	1,3412	0,007876	0,013322
282	8,85	470	1,1983	0,1-10	1,3445	0,007905	0,013412
283	9,85	470	1,1937	0,1-10	1,3477	0,007934	0,013503
284	10,85	470	1,1891	0,1-10	1,3510	0,007963	0,013593
285	11,85	470	1,1846	0,1-10	1,3542	0,007991	0,013684
286	12,85	470	1,1800	0,1-10	1,3575	0,008020	0,013775
287	13,85	470	1,1756	0,1-10	1,3607	0,008049	0,013867
288	14,85	470	1,1711	0,1-10	1,3640	0,008078	0,013958
289	15,85	470	1,1667	0,1-10	1,3672	0,008107	0,014050

# Stoffwerte von Aceton, dampfförmig

Seite: 127

290	16,85	470	1,1623	0,1-10	1,3704	0,008136	0,014143
291	17,85	470	1,1579	0,1-10	1,3737	0,008165	0,014235
292	18,85	470	1,1536	0,1-10	1,3769	0,008194	0,014328
293	19,85	470	1,1493	0,1-10	1,3801	0,008223	0,014421
294	20,85	470	1,1450	0,1-10	1,3834	0,008252	0,014515
295	21,85	470	1,1408	0,1-10	1,3866	0,008281	0,014608
296	22,85	470	1,1366	0,1-10	1,3898	0,008309	0,014702
297	23,85	470	1,1324	0,1-10	1,3931	0,008338	0,014796
298	24.85	470	1,1282	0.1-10	1.3963	0.008367	0.014954
299	25,85	470	1,1241	0,1-10	1,3995	0,008396	0,015049
300	26.85	470	1,1200	0.1-10	1,4028	0.008425	0.015144
301	27,85	470	1,1159	0,1-10	1,4060	0,008454	0,015240
302	28,85	470	1,1119	0,1-10	1,4092	0,008483	0,015336
303	29.85	470	1,1079	0.1-10	1,4124	0.008512	0.015432
304	30,85	470	1,1039	0,1-10	1,4156	0,008541	0,015529
305	31.85	470	1.0999	0.1-10	1,4189	0.008570	0.015625
306	32.85	470	1.0961	0.1-10	1.4223	0.008599	0.015722
307	33.85	470	1.0923	0.1-10	1.4256	0.008628	0.015820
308	34.85	470	1.0885	0.1-10	1,4290	0.008657	0.015917
309	35.85	470	1.0848	0.1-10	1.4324	0.008686	0.016015
310	36.85	470	1.0810	0.1-10	1.4358	0.008715	0.016113
311	37.85	470	1.0773	0.1-10	1,4391	0.008744	0.016212
312	38,85	470	1.0737	0.1-10	1,4425	0.008773	0.016310
313	39,85	470	1.0700	0.1-10	1,4459	0.008802	0.016409
314	40.85	470	1 0664	0 1-10	1 4492	0.008831	0.016508
315	41.85	470	1.0628	0.1-10	1,4526	0.008860	0.016608
316	42.85	470	1.0592	0.1-10	1,4560	0.008889	0.016708
317	43.85	470	1.0556	0.1-10	1,4593	0.008919	0.016808
318	44.85	470	1.0521	0.1-10	1.4627	0.008948	0.016908
319	45.85	470	1.0486	0.1-10	1.4661	0.008977	0.017009
320	46.85	470	1.0451	0.1-10	1,4694	0.009006	0.017110
321	47.85	470	1.0416	0.1-10	1.4728	0.009035	0.017211
322	48.85	470	1.0381	0.1-10	1,4761	0.009064	0.017312
323	49,85	470	1,0347	0,1-10	1,4795	0,009093	0,017414
324	50,85	470	1,0313	0,1-10	1,4829	0,009122	0,017516
325	51,85	470	1,0279	0,1-10	1,4862	0,009151	0,017618
326	52,85	470	1,0245	0,1-10	1,4896	0,009180	0,017721
327	53,85	470	1,0212	0,1-10	1,4929	0,009209	0,017824
328	54,85	470	1,0178	0,1-10	1,4963	0,009238	0,017927
329	55,85	470	1,0145	0,1-10	1,4996	0,009267	0,018030
330	56,85	470	1,0112	0,1-10	1,5030	0,009296	0,018134
331	57,85	470	1,0080	0,1-10	1,5064	0,009325	0,018238
332	58,85	470	1,0048	0,1-10	1,5098	0,009354	0,018342
333	59,85	470	1,0017	0,1-10	1,5133	0,009383	0,018447
334	60,85	470	0,9985	0,1-10	1,5167	0,009413	0,018551
335	61,85	470	0,9954	0,1-10	1,5201	0,009442	0,018657
336	62,85	470	0,9923	0,1-10	1,5236	0,009471	0,018762
337	63,85	470	0,9892	0,1-10	1,5270	0,009500	0,018867
338	64,85	470	0,9861	0,1-10	1,5304	0,009529	0,018973
339	65,85	470	0,9831	0,1-10	1,5339	0,009558	0,019079
340	66,85	470	0,9801	0,1-10	1,5373	0,009587	0,019186
341	67,85	470	0,9770	0,1-10	1,5407	0,009616	0,019293

342	68.85	470	0.9740	0.1-10	1.5442	0.009645	0.019400
343	69,85	470	0,9711	0,1-10	1,5476	0,009674	0,019507
344	70,85	470	0,9681	0,1-10	1,5510	0,009703	0,019614
345	71,85	470	0,9652	0,1-10	1,5544	0,009732	0,019722
346	72,85	470	0,9622	0,1-10	1,5579	0,009761	0,019830
347	73,85	470	0,9593	0,1-10	1,5613	0,009790	0,019938
348	74,85	470	0,9564	0,1-10	1,5647	0,009819	0,020047
349	75,85	470	0,9535	0,1-10	1,5681	0,009848	0,020156
350	76,85	470	0,9507	0,1-10	1,5716	0,009878	0,020265
351	77,85	470	0,9478	0,1-10	1,5750	0,009907	0,020374
352	78,85	470	0,9450	0,1-10	1,5784	0,009936	0,020484
353	79,85	470	0,9422	0,1-10	1,5818	0,009965	0,020594
354	80,85	470	0,9394	0,1-10	1,5852	0,009994	0,020704
355	81,85	470	0,9366	0,1-10	1,5887	0,010023	0,020815
356	82,85	470	0,9339	0,1-10	1,5921	0,010052	0,020925
357	83,85	470	0,9311	0,1-10	1,5956	0,010081	0,021036
358	84,85	470	0,9284	0,1-10	1,5991	0,010110	0,021148
359	85,85	470	0,9258	0,1-10	1,6026	0,010139	0,021259
360	86,85	470	0,9231	0,1-10	1,6060	0,010168	0,021371
361	87,85	470	0,9204	0,1-10	1,6095	0,010197	0,021483
362	88,85	470	0,9178	0,1-10	1,6130	0,010226	0,021595
363	89,85	470	0,9152	0,1-10	1,6165	0,010255	0,021708
364	90,85	470	0,9126	0,1-10	1,6200	0,010284	0,021821
365	91,85	470	0,9100	0,1-10	1,6235	0,010313	0,021934
366	92,85	470	0,9074	0,1-10	1,6269	0,010342	0,022047
367	93,85	470	0,9048	0,1-10	1,6304	0,010371	0,022161
368	94,85	470	0,9022	0,1-10	1,6339	0,010400	0,022275
369	95,85	470	0,8997	0,1-10	1,6374	0,010429	0,022389
370	96,85	470	0,8972	0,1-10	1,6409	0,010458	0,022504
371	97,85	470	0,8947	0,1-10	1,6443	0,010487	0,022618
372	98,85	470	0,8922	0,1-10	1,6478	0,010516	0,022734
373	99,85	470	0,8897	0,1-10	1,6513	0,010545	0,022849
374	100,85	470	0,8872	0,1-10	1,6548	0,010574	0,022964
375	101,85	470	0,8847	0,1-10	1,6582	0,010603	0,023080
376	102,85	470	0,8823	0,1-10	1,6617	0,010632	0,023196
377	103,85	470	0,8799	0,1-10	1,6652	0,010661	0,023313
378	104,85	470	0,8774	0,1-10	1,6687	0,010690	0,023429
379	105,85	470	0,8750	0,1-10	1,6721	0,010718	0,023546
380	106,85	470	0,8726	0,1-10	1,6756	0,010747	0,023663
381	107,85	470	0,8703	0,1-10	1,6791	0,010776	0,023781
382	108,85	470	0,8679	0,1-10	1,6826	0,010805	0,023898
383	109,85	470	0,8656	0,1-10	1,6861	0,010834	0,024016
384	110,85	470	0,8633	0,1-10	1,6896	0,010863	0,024135
385	111,85	470	0,8609	0,1-10	1,6931	0,010892	0,024253
386	112,85	470	0,8587	0,1-10	1,6966	0,010921	0,024372
387	113,85	470	0,8564	0,1-10	1,7001	0,010950	0,024491
388	114,85	470	0,8541	0,1-10	1,7036	0,010979	0,024610
389	115,85	470	0,8518	0,1-10	1,7071	0,011007	0,024730
390	116,85	470	0,8496	0,1-10	1,7106	0,011036	0,024849