

**Beitrag zur Entwicklung
eines offenen Absorptionskreisprozesses
zur Wärmerückgewinnung bei Biomasserauchgasen**

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)

vorgelegt dem

Zentrum für Ingenieurwissenschaften
der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

als organisatorische Grundeinheit für Forschung und Lehre im Range einer Fakultät

(§ 75Abs. 1 HSG LSA, § 19 Abs. 1 Grundordnung)

von Dipl.-Ing. Tobias Bachmann

geboren am 14.10.1979 in Leipzig

Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Dietrich Hebecker (Halle)
Prof. Dr.-Ing. Felix Ziegler (Berlin)

Eingereicht: am 26.05.2012

Verteidigt: am 14.11.2012

Erklärung

Hiermit erkläre ich, die vorliegende Arbeit selbständig, nur mit der angegebenen Literatur und den aufgeführten Hilfsmitteln durchgeführt zu haben.

Berlin, den 26.05.2012

Tobias Bachmann

Diese Seite möchte ich nutzen, um einer Reihe von Personen Dank zu sagen, die zum Gelingen meiner Arbeit beigetragen haben.

Besonders möchte ich mich bei meinem Betreuer Prof. Dr. Dietrich Hebecker bedanken, der mir durch seine interessante Vorlesung das Arbeitsgebiet „Energietechnik“ nähergebracht und mich dadurch zur Durchführung dieser Dissertation angeregt hat. Seine wissenschaftlich-fachliche Betreuung, rege Diskussion und konstruktive Kritik haben mir beim Bearbeiten dieses vielschichtigen Themas sehr geholfen.

Mein Dank gilt ebenso der Firma Vattenfall für die Gewährung dieser Doktorandenstelle. Einerseits konnte ich während des Doktorandenprogramms an vielen Veranstaltungen zur Fort- und Weiterbildung auf dem Energiesektor sowie an der Persönlichkeitsentwicklung teilnehmen. Andererseits konnte ich die Zeit bei Vattenfall nutzen, um viele Erzeugeranlagen sowie verschiedene Querbereiche der Energiewirtschaft kennenzulernen.

Weiterhin danke ich den Mitarbeitern von Vattenfall, die beim Bewältigen dieser Arbeit wesentlichen Anteil hatten, für die harmonische Arbeitsatmosphäre und ihre Hilfe.

Namentlich erwähnen möchte ich Dipl.-Ing. Wolfgang Fellmann, Dipl.-Ing. Andreas Heuer, Dr.-Ing. Thomas Bergmann, Dr.-Ing. Ulf Tamm-Woydt und Dr.-Ing. Jan Forkert, die mich organisatorisch und fachlich unterstützt haben.

Mein spezieller Dank gilt dem Geschäftsführer des Heizkraftwerkes Klosterfelde Dipl.-Ing. Wolfgang Adolph und dessen Angestellten. Ohne ihren Eifer und Tatendrang wären der Bau und die Inbetriebnahme der Versuchsanlage sowie die Durchführung der Experimente nicht möglich gewesen.

Ebenfalls sei den zahlreichen Praktikanten und Diplomanden gedankt, die durch ihre Arbeiten einen wesentlichen Beitrag zum Gelingen dieser Promotion geleistet haben.

Zum Schluss möchte ich mich bei meinen Freunden und Verwandten bedanken, die mich auf dem Weg zum Fertigstellen dieser Arbeit begleitet und unterstützt haben. Besonderer Dank gilt meiner Familie, die mich besonders in schwierigen Zeiten motiviert hat.

<i>Symbolverzeichnis</i>	<i>III</i>
<i>Abbildungs- und Tabellenverzeichnis</i>	<i>VII</i>
1 Stand der Latentwärmenutzung von Rauchgasen	1
1.1 Potential der Rauchgasabwärme	2
1.1.1 Analyse verschiedener Energieträger mittels Verbrennungsrechnung	3
1.1.2 Rauchgaseigenschaften	7
1.1.3 Einfluss der Verbrennungstechnik auf die Latentwärmenutzung	8
1.2 Stand der Technik – Technologieübersicht verschiedener Rauchgaswärmerückgewinnungsverfahren	9
1.2.1 Rauchgaskondensation	9
1.2.2 Offene Absorptionskreisprozesse	11
1.2.3 Energetischer und technologischer Vergleich der verschiedenen Verfahren	15
1.3 Zielstellungen der Arbeit	19
2 Energetische und exergetische Analyse eines offenen Absorptionskreisprozesses am Beispiel der Hochtemperaturbrennwerttechnik-Pilotanlage im HKW Buch	21
2.1 Prozessbeschreibung der HTBWT-Pilotanlage im HKW Buch	21
2.2 Randbedingungen der Bilanzierung	23
2.2.1 Absorptionsmittel Calciumnitrat	25
2.3 Thermodynamische Bilanzierung des HTBWT-Prozesses	26
2.3.1 Massen- und Komponentenbilanzen	26
2.3.2 Energiebilanzen	27
2.3.3 Exergiebilanzen	30
2.3.4 Kennzahlen zur Beurteilung des Prozesses	31
2.3.5 Parameterstudie zur Modellierung	36
2.3.6 Auswertung und Diskussion der exergetischen Analyse	40
2.3.7 Analyse und Optimierung der Pilotanlage	43
2.3.8 Untersuchungen zum Verbesserungspotential bestehender und zukünftiger Anlagen	47
3 Arbeitssysteme für offene Absorptionskreisprozesse	53
3.1 Bisher verwendete Absorptionsmittel	53
3.2 Anforderungen an das Absorptionsmittel	54
3.2.1 Dampfdruck	55
3.2.2 Löslichkeit	57
3.2.3 Wärme- und Transporteigenschaften	58
3.2.4 Chemische Eigenschaften	59
3.2.5 Anforderungen bezüglich Umwelt, Sicherheit und Wirtschaftlichkeit	60
3.3 Alternative Arbeitssysteme für Erd- und Biogasrauchgase	60
3.3.1 Zinknitrat	62
3.3.2 Mangannitrat	64
3.3.4 Drei- und Mehrstoffsysteme	69
3.3.5 Experimentelle Untersuchungen zu Dreistoffsystemen	73
3.4 Arbeitssysteme für Biomasserauchgase	77
4 Experimentelle Untersuchungen eines offenen Absorptionsprozesses mit belasteten Biomasserauchgasen	83
4.1 Brennstoff- und Rauchgaseigenschaften	83

4.2	Versuchsaufbau und Versuchsziele	83
4.2.1	Anlagenkonzept.....	84
4.2.2	Messtechnik.....	86
4.2.3	Versuchsziele	87
4.3	Experimente mit verschiedenen Arbeitslösungen	88
4.3.1	Wasser	89
4.3.2	Calciumnitrat.....	90
4.3.3	Calciumchlorid.....	93
4.3.4	Calciumchlorid - Zinkchlorid.....	94
4.4	Modellierung des Stoff- und Wärmetransports in der Füllkörperschüttung.....	96
4.4.1	Berechnung des Stoff- und Wärmeübergangs.....	97
4.4.2	Festlegung der Randbedingungen	100
4.4.3	Auswertung und Zusammenfassung der Ergebnisse	101
5	<i>Entwicklung eines Anlagenkonzepts für einen offenen Sorptionskreisprozess zur Wärmerückgewinnung von Biomasserauchgasen.....</i>	107
5.1	Konzeptentwicklung	107
5.1.1	Vorstellung des neuen zweistufigen Anlagenkonzepts	110
5.2	Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen für verschiedene Einsatzfälle	113
5.2.1	Masse- und Energiebilanzen	117
5.2.2	Dimensionierung der Apparate	119
5.2.3	Kostenkalkulation	119
5.2.4	Gegenüberstellung der Ergebnisse	121
5.2.5	Sensitivitätsanalyse	124
6	<i>Zusammenfassung.....</i>	127
	<i>Literaturverzeichnis.....</i>	133
	<i>Anhang.....</i>	141
	<i>Lebenslauf.....</i>	166

Symbolverzeichnis

Lateinische Buchstaben

Zeichen	Bedeutung	Einheit
a	trockene spezifische Füllkörperoberfläche	$[\text{m}^2/\text{m}^3]$
a_f	spezifische Gas-Flüssig-Phasengrenzfläche	$[\text{m}^2/\text{m}^3]$
A	Fläche	$[\text{m}^2]$
B	Berieselungsdichte	$[\text{m}^3/\text{m}^2\text{h}]$
c_p	spezifische Wärmekapazität	$[\text{kJ}/\text{kg K}]$
d	Durchmesser	$[\text{m}]$
D	Diffusionskoeffizient	$[\text{m}^2/\text{s}]$
e	spezifische Exergie	$[\text{kJ}/\text{kg}]$
\dot{E}	Exergiestrom	$[\text{W}]$
f	Lösungsumlauf	$[-]$
g	Erdbeschleunigung	$[\text{m}/\text{s}^2]$
g	freie Enthalpie	$[\text{kJ}/\text{kg}]$
h	spezifische Enthalpie	$[\text{kJ}/\text{kg}]$
\dot{H}	Enthalpiestrom	$[\text{W}]$
H	Höhe	$[\text{m}]$
k	Stoffdurchgangskoeffizient	$[\text{mol}/\text{m}^2 \text{ s}]$
k	Wärmedurchgangskoeffizient	$[\text{W}/\text{m}^2\text{K}]$
L	Luftbedarf	$[\text{m}^3/\text{Nm}^3]$
\dot{m}	Massenstrom	$[\text{kg}/\text{s}]$
\tilde{M}	Molare Masse	$[\text{kmol}/\text{kg}]$
\dot{N}	Stoffstrom	$[\text{mol}/\text{s}]$
p	Druck	$[\text{bar}]$
\dot{Q}	Wärmestrom	$[\text{W}]$
s	Entropie	$[\text{kJ}/\text{kg K}]$
T	Temperatur	$[\text{°C}]$
u	innere Energie	$[\text{kJ}/\text{kg}]$
V	Volumen	$[\text{m}^3]$
W	Volumenänderungsleistung	$[\text{W}]$
x	Masseanteil der Flüssigphase	$[\text{kg}/\text{kg}]$

Symbolverzeichnis

\tilde{x}	Molanteil der Flüssigphase	[mol/mol]
\tilde{x}_{H_2O}	Wasserdampfbeladung	[kg H ₂ O/kg tr.Luft]
y	Masseanteil der Gasphase	[kg/kg]
\tilde{y}	Molanteil der Gasphase	[mol/mol]

Griechische Buchstaben

Zeichen	Bedeutung	Einheit
α	Wärmeübergangskoeffizient	[W/m K]
β	Stoffübergangskoeffizient	[m/s]
Δ	Differenz	[-]
ε	Porosität	[m ³ /m ³]
ε	Verlustgrad	[-]
η	dynamische Viskosität	[Pa s]
η	Wirkungsgrad	[-]
ξ	Massenanteil	[Ma-%]
κ	Wichtungsfaktor	[-]
λ	Luftüberschusszahl	[-]
λ	Verlustbeitrag	[-]
λ	Wärmeleitfähigkeit	[W/m K]
ν	kinematische Viskosität	[m ² /s]
ρ	Dichte	[kg/m ³]
σ	Oberflächenspannung	[N/m]
ϑ	Temperatur	[°C]
τ	normierte Temperatur	[-]
φ	Leistungszahl	[-]

Tiefgestellte Indices

Zeichen	Bedeutung
Abs	Absorber
aL	arme Lösung
aus	Austritt

Boden	Boden
D	innerer Verlust (dissipativ)
Des	Desorber
ein	Eintritt
el	elektrisch
ex	exergetisch
f	flüssig
F	Feed
g	gesamt
ges	gesamt
G	Gas
HZ	Heiznetz
Kond	Kondensation
lam	laminar
L	äußerer Verlust
L	Lösung
Lsg	Lösung
LWT	Lösungswärmeübertrager
LV	Phasenübergang (flüssig-gasförmig)
m	mittel
Norm	normiert
Nutz	Nutzen
RG	Rauchgas
rL	reiche Lösung
RWÜ	regenerativer Wärmeübertrager
Sch	Schüttung
turb	turbulent
U	Umgebung
V	Verlust
WÜ	Wärmeübertragung

Hochgestellte Indices

Zeichen	Bedeutung
0	Standardzustand

G	Gas
GL	Phasenübergang (gasförmig-flüssig)
L	Flüssigkeit
LV	Phasenübergang (flüssig-gasförmig)

Kennzahlen

Zeichen	Bedeutung
Nu	Nusselt-Zahl
Pr	Prandl-Zahl
Re	Reynolds-Zahl

Abbildungs- und Tabellenverzeichnis

Abbildung 1: Feuchtegehalte im Rauchgas für verschiedene Brennstoffe bei unterschiedlicher Luftüberschusszahl λ	6
Abbildung 2: Feuchtebelastungen für Erdgas und Biomasse unter Berücksichtigung verschiedener Feuerungsarten	8
Abbildung 3: Anlagenschema einer Rauchgaskondensation mit Verbrennungsluftanfeuchtung [PIL09]...	11
Abbildung 4: Offener (linkes Diagramm) und geschlossener Absorptionskreisprozess (rechtes Diagramm) im $\lg(p) - 1/T$ Diagramm.....	12
Abbildung 5: HyHeat - Pilotanlage in Virptorp [FOR08].....	13
Abbildung 6: Prinzipschaubild der Hochtemperaturbrennwerttechnik	14
Abbildung 7: Nutzwärme aus dem Rauchgas für verschiedene Technologien bei Rücklauftemperaturen von 30 und 60 °C	16
Abbildung 8: Stoffstromschaubild mit den dazugehörigen Bilanzkreisen	22
Abbildung 9: $\log(p) - 1/T$ Diagramm für wässrige Calciumnitratlösung [EWI27; TIM60].....	25
Abbildung 10: Exergetische Kennzahlen für den HTBWT-Prozess bei $\xi_{rL}=70$ Ma-%, $\xi_{aL}=73$ Ma-%, $V_{RG}=5500$ Nm ³ /h, $x_{H_2O}=15$ Vol-%, $T_{RG}=130$ °C, $T_{RL}=60$ °C	41
Abbildung 11: Exergetischer Verlustbeitrag des HTBWT-Prozesses für verschiedene Arbeitskonzentrationen	42
Abbildung 12: Energiebilanz aus experimentell ermittelten Werten sowie den dazugehörigen Messungenauigkeiten und Werten aus der Simulationsrechnung	45
Abbildung 13: Jahresverlauf der Nutz-, Desorber- und Absorberwärme	46
Abbildung 14: Tagesverlauf der Nutz-, Desorber-, Absorberwärme und der Rücklauftemperatur.....	47
Abbildung 15: Rauchgasaustritts- und Lösungstemperatur sowie Wasserdampfpartialdruck des Abgases in Abhängigkeit der Berieselungsdichte des Absorbers.....	48
Abbildung 16: Wärme- und Exergieströme nach der Heiznetz-Volumenstromänderung vom 15.01.	50
Abbildung 17: Exergieverluste nach Heiznetz-Volumenstromänderung vom 15.01.	51
Abbildung 18: Arbeitsdiagramm für das Stoffsystem Calciumnitrat-Wasser extrapoliert [EWI27]	56
Abbildung 19: Löslichkeitsdiagramm für Calciumnitrat-Wasser bei 1 bar [TIM60].....	57
Abbildung 20: Arbeitsdiagramm für das Stoffsystem Zinknitrat-Wasser extrapoliert [EWI38]	63
Abbildung 21: Löslichkeitsdiagramm für Zinknitrat in Wasser bei 1 bar [EWI32; TIM60]	64
Abbildung 22: Arbeitsdiagramm für das Stoffsystem Mangannitrat-Wasser extrapoliert [EWI42]	65
Abbildung 23: Löslichkeitsdiagramm für Mangannitrat in Wasser bei 1 bar [EWI42, FUN99]	65
Abbildung 24: Dichte für wässrige Calciumnitrat-, Mangannitrat- und Zinknitratlösungen bei 50 °C und 1 bar [ZDA75; JAI85; TIM60]	66
Abbildung 25: Dynamische Viskosität für wässrige Calciumnitrat-, Mangannitrat- und Zinknitratlösungen bei 80 °C und 1 bar [ZDA75; JAI85; TIM60].....	66
Abbildung 26: Zusammensetzung und Wasserdampfpartialdrücke in Abhängigkeit der Salzkonzentrationen für Ca(NO ₃) ₂ - NaNO ₃ - H ₂ O bei gleichem Massenverhältnis und 25 °C [KIR63].	71
Abbildung 27: Zusammensetzung und Wasserdampfpartialdrücke in Abhängigkeit der Salzkonzentrationen und des Massenverhältnisses für Ca(NO ₃) ₂ - KNO ₃ - H ₂ O bei 25 °C [JAK69]	72

Abbildungs- und Tabellenverzeichnis

Abbildung 28: Lösungszusammensetzungen und gemessene Wasserdampfpartialdrücke für $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ - NaNO_3 - H_2O bei 50 °C und 1 bar.....	73
Abbildung 29: Lösungszusammensetzungen und gemessene Wasserdampfpartialdrücke für $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ - NaNO_3 - H_2O bei 50 °C und 1 bar.....	74
Abbildung 30: Vergleich der Kondensatorleistung für Calciumnitratlösung und Gemischlösung aus Calciumnitrat und Natriumnitrat	76
Abbildung 31: Löslichkeitsdiagramm für Calciumchlorid in Wasser bei 1 bar [TIM60].....	77
Abbildung 32: Arbeitsdiagramm / log p - 1/T Diagramm Calciumchlorid – Wasser extrapoliert [PAT91]... ..	78
Abbildung 33: Lösungszusammensetzung und -siedepunkte für Zinkchlorid, Lithiumchlorid und für das Dreistoffsystem Lithiumchlorid-Zinkchlorid-Wasser bei 1 bar [KOL05].....	80
Abbildung 34: Experimentell untersuchte Lösungszusammensetzungen und deren Siedepunkte für CaCl_2 - H_2O und das Gemisch CaCl_2 - ZnCl_2 - H_2O bei 1 bar [TIM60].....	81
Abbildung 35: Versuchsaufbau und Messstellenanordnung der HTBWT-Anlage im Biomasseheizkraftwerk Klosterfelde.....	84
Abbildung 36: Konzentrationsverlauf und Leistung des Lösungswärmeübertragers bei experimentellen Untersuchungen mit Calciumnitratlösung vom 28.10.	90
Abbildung 37: Experimentell bestimmte Lösungstemperaturen im Eintritt und in der Füllkörperschüttung für das Stoffsystem Calciumnitrat - Wasser	92
Abbildung 38: Lösungs- (T1-5) und Rauchgastemperatur (T1-7) bei 17cm (T1-7) und 25 cm (T1-5) Füllkörperschütthöhe.....	95
Abbildung 39: Bilanzströme an der Phasengrenzfläche	97
Abbildung 40: Simuliertes Temperaturprofil für Calciumnitratlösung und Rauchgas in der Füllkörperschüttung	102
Abbildung 41: Simuliertes Stoffübergangprofil für Calciumnitratlösung und Rauchgas in der Füllkörperschüttung	103
Abbildung 42: Normierte Rauchgastemperaturverläufe über der Füllkörperschütthöhe für verschiedene Arbeitslösungen	104
Abbildung 43: Wasser - Molenströme in Füllkörperschüttung für verschiedene Arbeitslösungen	105
Abbildung 44: Anlagenkonzept eines offenen einstufigen Absorptionskreisprozesses.....	108
Abbildung 45: Vertikale Schaumkolonne für den Vorreinigungsprozess [WIT00].....	109
Abbildung 46: Anlagenkonzept eines offenen Absorptionsprozesses mit Vorreinigungsstufe	111
Abbildung 47: Anlagenkonzept eines offenen Absorptionsprozesses mit Vorreinigungsstufe (Schaumkolonne-hygroscopische Waschflüssigkeit).....	112
Abbildung 48: Anlagenkonzept eines offenen Absorptionsprozesses mit Vorreinigungsstufe für die Einsatzfälle Wärmeversorgung bei Entnahme - Kondensationsbetrieb und Gegendruckbetrieb	115
Abbildung 49: Anlagenkonzept eines offenen Absorptionsprozesses mit Vorreinigungsstufe für den Einsatzfall Speisewasservorwärmung bei Entnahme - Kondensationsbetrieb	116
Abbildung 50: Anlagenkonzept eines offenen Absorptionsprozesses mit Vorreinigungsstufe für den Einsatzfall der Vorwärmung von Speise- und Heiznetzrücklaufwasser bei Entnahme - Kondensationsbetrieb	117
Abbildung 51: Sensitivitätsanalyse - Auswirkungen verschiedener Kostenfaktoren auf die Amortisationsdauer	125

Abbildungs- und Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Brennstoffzusammensetzung und daraus errechnete Rauchgas-Feuchten und Taupunkttemperaturen bei $\lambda = 1$	5
Tabelle 2: Rücklauf- und Vorlauftemperaturen in Schweden, Dänemark und Deutschland.....	10
Tabelle 3: Energieeintritts- und Austrittströme für die einzelnen Apparate und das Gesamtsystem	29
Tabelle 4: Übersicht der Exergiebilanzen und externen Verluste für alle Apparate	31
Tabelle 5: Übersicht der Nutz- (E_P), Aufwands- (E_F) und Eintrittsexergieströme (E_{iA}) für alle Apparate und den Gesamtprozess	35
Tabelle 6: Rücklauftemperatur, Abgasfeuchte und -temperatur und deren Auswirkungen auf Apparateleistungen und spezifische Kennzahlen (Basisvariante grün eingefärbt)	38
Tabelle 7: Innere Einflussgrößen und deren Auswirkungen auf Apparateleistungen und spezifische Kennzahlen (Basisvariante grün eingefärbt)	39
Tabelle 8: Rauchgaszustand vor und nach der Heiznetzvolumenstromänderung vom 15.01.....	49
Tabelle 9: Regelung der Regeneration im HTBWT-Prozess vom 19.10.	52
Tabelle 10: Vergleich physikalischer Eigenschaften wässriger Lithiumbromid- und Calciumnitratlösung bei einem Druck von 1 bar und einer Temperatur von 50 °C	54
Tabelle 11: Wasserdampfpartialdrücke, Taupunktverschiebung und Konzentration ausgewählter gesättigter Nitratlösungen bei 1 bar und 40 °C, 60 °C und 70 °C [TIM60; VDI97; EWI37; APE07; EWI34; APE92; APE98; PAT92; APE06; APE02; VOI99]	62
Tabelle 12: Übersicht und Vergleich der Stoffeigenschaften bei $t = 50$ °C und $p = 1$ bar von $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ und $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	67
Tabelle 13: Analysenwerte der anfallenden Kondensate bei Experimenten mit Calciumnitrat-, Mangannitrat- und Zinknitratlösung	69
Tabelle 14: Übersicht und Vergleich der Stoffeigenschaften möglicher Additive bei $t = 50$ °C und $p = 1$ bar	70
Tabelle 15: Experimente mit $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{NaNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$, Dosierungs- und Konzentrationstabelle	75
Tabelle 16: Übersicht und Vergleich der Stoffeigenschaften von $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, CaCl_2 , LiCl und ZnCl_2 bei $t = 50$ °C und 1 bar	79
Tabelle 17: Inhaltsstoffe der Waschflüssigkeit Wasser nach ein- und fünftägigem Probebetrieb (Analyse Wasserlabor Vattenfall).....	89
Tabelle 18: Untersuchungsergebnisse frischer und eingesetzter Calciumchloridlösung (Analyse Wasserlabor Vattenfall).....	93
Tabelle 19: Erreichte Lösungskonzentrationen verschiedener Experimente für das Dreistoffsystem Calciumchlorid-Zinkchlorid-Wasser bei verschiedenen Lösungstemperaturen	94
Tabelle 20: Laborergebnisse der Lösungen vor, während und nach der Zudosierung von Weißkalkhydrath (CaOH)	96
Tabelle 21: Diffusions-, Stoffübergangs- und Stoffdurchgangskoeffizienten für die untersuchten Stoffsysteme bei gleichen Rauchgaseintrittstemperaturen und unterschiedlichen Rauchgasfeuchten	105
Tabelle 22: Vergleich spezifischer Kennwerte für einen offenen Absorptionsprozess mit und ohne einer wässrigen Rauchgasvorwäsche	113
Tabelle 23: Energetische, exergetische Kennzahlen sowie Nutz- und Desorberwärmen für die untersuchten Einsatzfälle	118
Tabelle 24: Kalkulierte Investitionskosten der Anlagenteile für die untersuchten Einsatzfälle in €.....	120
Tabelle 25: Gegenüberstellung wirtschaftlicher Kenngrößen für die untersuchten Einsatzfälle	122

Abbildungs- und Tabellenverzeichnis

Tabelle 26: Energetischer und exergetischer Kennzahlenvergleich für den Einsatzfall Wärmeversorgung mit Calciumchloridlösung und einer Gemischlösung aus Calciumchlorid-Zinkchlorid.....	123
Tabelle 27: Gegenüberstellung der wirtschaftlichen Kennzahlen für den offenen Absorptionskreisprozess (Einsatzfall Wärmeversorgung Entnahme-Kondensationsbetrieb) mit Calciumchloridlösung und Calcium-Zinkchlorid-Gemischlösung	124
Tabelle 28: Wirtschaftliche und kraftwerkstechnische Randbedingungen für das Basisszenario und die Sensitivitätsanalyse (+ Steigerung; - Absenkung)	124

1 Stand der Latentwärmenutzung von Rauchgasen

Die zukünftige Energieversorgung mit Strom und Wärme steht nicht erst durch die zunehmende CO₂-Diskussion vor großen Herausforderungen. Durch den Beschluss der Bundesregierung bis zum Jahr 2022 aus der Kernenergie auszusteigen und die ablehnende Haltung der Gesellschaft gegenüber dem Neubau von Kohlekraftwerken muss diese Versorgungslücke durch den Ausbau von erneuerbaren Energien geschlossen werden. Dazu zählen besonders die On- und Offshore-Windkraft, Wasserkraft, Photovoltaik, Geothermie und Biomasse. Dem Energieträger Biomasse kommt dabei ein entscheidender Vorteil zugute. Im Gegensatz zu anderen ist Biomasse witterungsunabhängig und damit grundlastfähig. Dabei stellt neben der Vergasung landwirtschaftlicher Abfälle die Verbrennung fester Biomasse in Kesseln zur Strom- und Wärmeproduktion die häufigste Nutzung dar. Diverse Fördermechanismen und Subventionen führten zu einem stetigen Ausbau neuer Biomasse-Heizkraftwerke. Dadurch ist in den letzten zehn Jahren die installierte elektrische Leistung von 20 MW_{el} auf 1200 MW_{el} angestiegen [PON11]. Aufgrund der damit verbundenen hohen Nachfrage und der begrenzten Menge hat sich der Preis für Holzhackschnitzel und Altholz verdoppelt [WEL10, MEI10]. Prognostiziert wird, dass sich bis zum Jahr 2020 die jährliche Holznachfrage um etwa 50 Prozent erhöht. Dieser Bedarf kann durch das vorhandene Angebot nicht gedeckt werden. Es wird für Deutschland angenommen, dass es ab dem Jahr 2020 eine Versorgungslücke von 30 Mio. m³ Holz [PON11] gibt. Um diese Lücke zu schließen, bedarf es verschiedener Anstrengungen und Maßnahmen zur Deckung des steigenden Holzbedarfs. Die Erhöhung des Holzertrags durch Kurzumtriebsplantagen und die Nutzung nicht holzartiger Brennstoffe (Stroh) werden in verschiedenen Forschungsgruppen untersucht. Eine andere Möglichkeit diesen Problemen zu begegnen, sind Maßnahmen zur effizienteren Brennstoffnutzung. Dieser Ansatz wird in der vorliegenden Arbeit aufgegriffen.

Der hohe Feuchtegehalt im Holz, der bei der Verbrennung verdampft werden muss und anschließend ungenutzt als Abgas an die Umgebung verloren geht, trägt maßgeblich zu einem geringen thermischen Wirkungsgrad von Biomasseanlagen bei. Der Wassergehalt kann zwischen 10 und 60 Prozent schwanken [FNR04]. Er ist abhängig vom Brennstoff und von den Lagerungsbedingungen. Waldfrisches Holz sowie Holz aus Kurzumtriebsplantagen weisen dabei die höchsten Werte auf. Durch geringe Lagerkapazitäten, hohe Anforderungen an die Brennstofflogistik und mit Hilfe moderner Verbrennungstechnologien ist es möglich, Brennstoffe mit einem Wassergehalt bis zu 50 % zu verfeuern [GAD07]. Mit einer Wärmerückgewinnung dieser feuchten Abgasströme ist ein Anstieg des Kesselwirkungsgrades um bis zu 30 Prozent machbar. Neben Abgas- bzw. Rauchgaskondensationsanlagen kann auch durch offene Absorptionskreisprozesse eine Nutzung dieser Abfallwärme erfolgen.

Während die Technologie der Abgaskondensation bei Biomasserauchgasen schon seit vielen Jahren Stand der Technik ist und darüber viele Patente in den letzten Jahren angemeldet wurden [PAT03, PAT04, PAT05], befinden sich offene Absorptionsprozesse für Biomasserauchgase noch in der Entwicklungsphase. Abgaskondensationsanlagen weisen eine Reihe von Nachteilen auf,

die durch Einsatz von offenen Verfahren ausgeglichen werden können. Aufgrund von Taupunkttemperaturen bei Biomasse zwischen 50 und 70 °C sind niedrige Nutzttemperaturen von unter 50 °C erforderlich, um einen Teil der Rauchgasfeuchte zu kondensieren. Damit ist eine Einkopplung dieser Wärmeströme nur eingeschränkt möglich. Durch die in offenen Absorptionskreisprozessen eingesetzte hygroskopische Lösung wird eine Taupunktverschiebung und somit ein zusätzlicher Entfeuchtungseffekt erreicht. So kann eine Nutzung dieser feuchten Abgasströme bei Temperaturen von über 60 °C erfolgen und zum Beispiel in ein Wärmenetz eingespeist werden. Ein weiterer Vorteil dieser Technologie gegenüber der Rauchgaskondensation ist, dass die Rauchgase nicht wasserdampfgesättigt den Prozess verlassen und somit im Rauchgaskanal und Schornstein keine unerwünschte Kondensatbildung auftritt.

In urbanen Gebieten wird verstärkt von der Öffentlichkeit eine Wasserdampffahne als Beeinträchtigung wahrgenommen. Deshalb sind Rauchgaskondensationsanlagen als nachteilig anzusehen, weil Rauchgase durch weitere Abkühlung zur Schwadenbildung beitragen. Dagegen haben Rauchgase nach der Behandlung in einem offenen Absorptionsverfahren eine relative Feuchte zwischen 30 und 40 % und liegen damit weit vom Taupunkt entfernt. Sie tragen somit indirekt zur „Entschwadung“ der Umwelt bei.

Vattenfall als regionaler Strom- und Wärmeversorger in Berlin hat die Vorteile von offenen Absorptionsprozessen zur effizienteren Brennstoffausnutzung erkannt und verbindet mit dieser Technologie die Erwartung, dass mittel- und langfristig ein wirtschaftlicher Einsatz erreicht werden kann. Deshalb wurde Ende 2006 am Vattenfall-Standort Berlin-Buch eine Pilotanlage mit offenem Absorptionskreisprozess an einem erdgasgefeuerten Heizkraftwerk installiert, um dessen Funktionalität und Effizienzsteigerung zu testen. Ziel der wissenschaftlichen Begleitung war es, das Verfahren zu optimieren und auf ein breites Anwendungsgebiet auszurichten mit der Absicht, geeignete Standorte für den Einsatz dieses Verfahrens aufzuzeigen.

1.1 Potential der Rauchgasabwärme

Rauchgaskondensation und Wärmetransformation mit Hilfe offener Absorptionsprozesse sind Technologien, die grundsätzlich der Wärmerückgewinnung aus energetisch nicht weiter nutzbaren Rauchgasströmen dienen. Sowohl die fühlbare Wärme als auch die in Form von Wasserdampf vorliegende latente Wärme können unter Einsatz dieser Prozesse dem Rauchgas entzogen und für eine definierte Heizaufgabe als Enthalpiestrom auf einem begrenzt beeinflussbaren Temperaturniveau nutzbar gemacht werden. Begrenzt ist hier derart zu verstehen, dass bei konventioneller Rauchgaskondensation die vorherrschende Kondensationstemperatur des Wasserdampfes im Rauchgas das theoretisch maximal erreichbare Temperaturniveau darstellt. Durch offene Absorptionskreisprozesse kann dieses Temperaturniveau auf bis zu 100 °C gesteigert werden.

Aus energetischen Gesichtspunkten ist es durchaus vorteilhaft, diesen Aufwand für die Rauchgasnutzung durch Anwendung eines offenen Absorptionsprozesses zu betreiben. Aber für die Verwirklichung eines kontinuierlichen Kreisprozesses wird zur Absorption noch die Desorption benötigt, die ihrerseits einen zusätzlichen exergetischen Aufwand in Form von Antriebs-

wärme mit einer entsprechenden Temperatur erfordert. Dabei müssen die Parameter des zur Verfügung stehenden Abgasstromes bestimmten Anforderungen genügen.

Das ist besonders nutzbringend für eine hohe Abgasfeuchte, die mit einem hohen Latentwärmestrom verbunden ist, der sonst energetisch ungenutzt an die Umgebung verloren geht. Da der bestehende Zusammenhang zwischen Abgasfeuchte und Latentwärmestrom sich proportional verhält, rechtfertigt sich die Nutzung dieses Abfallprodukts aus thermodynamischer Sicht. Für die verschiedenen Energieträger ergeben sich unterschiedliche Feuchtegehalte und somit verschiedene Nutzungsmöglichkeiten. Hier gilt es, diese Möglichkeiten zu erkunden und je nach Brennstoff zu quantifizieren.

1.1.1 Analyse verschiedener Energieträger mittels Verbrennungsrechnung

Die stöchiometrischen Verbrennungsrechnungen wurden für den fossilen Energieträger Erdgas und schwerpunktmäßig für den erneuerbaren Energieträger Biomasse bzw. Biogas durchgeführt. Ausgehend von der Verbrennungsrechnung sind zwei Ursachen verantwortlich, die die Herkunft der Feuchtigkeit im Rauchgas betreffen.

Zum einen das im Brennstoff enthaltene Wasser, das im Rahmen einer Biomasseverbrennung chemisch nicht reagiert, sondern unter starker Enthalpieerhöhung (endotherm) verdampft und deshalb im Rauchgas enthalten ist. Zum anderen führt, wie besonders bei Erdgas, die Oxidation des im Brennstoff enthaltenen Wasserstoffs durch den über die Verbrennungsluft zugeführten Sauerstoff zu einer Erhöhung des Wasserdampfgehaltes der Verbrennungsprodukte.

Das ist interessant, weil sich dadurch je Gramm Wasserstoff im Brennstoff neun Gramm Wasser im Rauchgas ergeben. Die nachstehende Verbrennungsrechnung soll für verschiedene gasförmige Brennstoffe durchgeführt werden, deren Zusammensetzung in Anhang 4 aufgezeigt ist.

Dabei wird die Umgebungsluft als ideales Gasgemisch angenommen. Die dieser Rechnung zugrunde gelegte Zusammensetzung ist in Anhang 1 aufgeführt. Daraus folgt, dass die Luft als absolut trocken definiert wird. Eventuelle Feuchtigkeitsschwankungen der tatsächlich zugeführten Verbrennungsluft sind gering und somit vernachlässigbar und werden für die Berechnungen nicht berücksichtigt.

Hierbei wird Erdgas als ideales Gas betrachtet und damit liegen mit der Zusammensetzung in Volumenprozent zugleich auch die Molanteile der Komponenten vor. Die tatsächliche Luftmenge im Verbrennungsprozess stellt in der Verbrennungstechnik einen Freiheitsgrad dar. Aus dem Quotienten der Luftmenge zur theoretisch erforderlichen Mindestluftmenge kann das Verhältnis Lambda λ in Gleichung (1) definiert werden [BOS63]. Diese Größe wird auch als Luftüberschuss oder Luftüberschusszahl bezeichnet.

$$\lambda = \frac{L_{0ist}}{L_{0min}} \quad (1)$$

Im Sinne einer effizienten Verbrennung wird bei Erdgasfeuerung grundsätzlich das Luftverhältnis möglichst knapp über eins angestrebt. Jede über den minimalen Sauerstoffbedarf hinausgehende Luftzufuhr führt zu einer Vergrößerung des Abgasmassenstromes und damit zu einem Wirkungsgradverlust im Kessel, weil die nicht reagierende Luft auf das Temperaturniveau der an die Umwelt abgegebenen gasförmigen Verbrennungsprodukte erwärmt wird.

Speziell für die Nutzung der Latentwärme des Abgases bedingt diese überstöchiometrische Verbrennung den Effekt einer Rauchgasverdünnung, da der Gesamtmassenstrom an Rauchgas größer wird, nicht jedoch die Menge des darin enthaltenen Wassers. Bei konstanter Abgastemperatur führt das zu einem Absinken der Wasserdampfbeladung bzw. der relativen Feuchte mit den angedeuteten Nachteilen für die Effektivität des Absorptionsprozesses. Dieser Zusammenhang soll im Kapitel Energie-, Exergie- und Wirtschaftlichkeitsanalyse genauer erörtert werden. Es ist vorhersehbar, dass diese Technologieanwendung bei Gasturbinen-Kraftwerken wenig sinnvoll ist. Um die Verbrennungstemperatur zu begrenzen, muss bei diesen Kraftwerken aus emissions- und werkstofftechnischen Gründen mit verhältnismäßig hohen Luftüberschüssen gefahren werden.

Für den Einsatz von Verfahren zur Abwärmenutzung in Biomasseverbrennungsanlagen liegen umweltpolitische und wirtschaftliche Abschätzungen vor, so dass der Untersuchungsschwerpunkt bei konkreten Fällen auf Holzverbrennung fokussiert sein soll [GAD00, BOL00, PUC07]. Eine konkrete und detaillierte Wirtschaftlichkeitsberechnung bzw. Analyse des energetischen und umwelttechnischen Nutzens für die Anwendung offener Absorptionskreisprozesse allgemein und besonders für Biomasseanlagen wurde bisher noch nicht durchgeführt.

Ein zentrales Anliegen dieser Arbeit soll die Erprobung dieser Technologie in Form einer Versuchsanlage für die Biomasseverbrennung sein. Vor dem Hintergrund des Wandels der Primärenergieträger hin zu erneuerbaren Quellen, verknüpft mit steigenden Marktpreisen fossiler Rohstoffe und der aus umweltseitiger und wirtschaftlicher Sicht dauerhaften Notwendigkeit von Wirkungsgradsteigerungen, soll die Latentwärmenutzung bei der Holzverbrennung gründlich untersucht werden. Auf diesem Nutzungsgebiet ist möglichst von zukünftigen Randbedingungen für eine kommerzielle Realisierung auszugehen. Bei allen sich anschließenden Betrachtungen sei das besondere Augenmerk auf die Verbrennung von Holz gerichtet, wobei auch andere biogene Energieträger wie z.B. Stroh und Laub aufgrund ihrer Spezifika zu Vergleichszwecken herangezogen wurden.

Feste Brennstoffe, wie Holzhäcksel werden in der Verbrennungsrechnung ähnlich behandelt wie gasförmige, weil chemisch gesehen die gleichen Reaktionen ablaufen. Eine formalisierte Rechnung wurde für verschiedene naturbelassene holzbasierte Festbrennstoffe durchgeführt. In Tabelle 1 sind die Endergebnisse mit den entsprechenden Brennstoffbestandteilen zusammengefasst aufgeführt. Aus der Betrachtung von Wassergehalt zu Wasserstoffgehalt im Brennstoff als Kriterium für die Anwendbarkeit der Abgaswärmenutzung bei verschiedenen Einsatzstoffen lässt sich keine Wertigkeit ableiten. Es zeigt sich, dass der Wasserstoffanteil im Brennmaterial hinsichtlich Rauchgasfeuchte nicht vernachlässigbar ist. Über einen Einsatz in erdgasbefeuerten Anlagen sollte nachgedacht werden, weil Erdgas kein Wasser enthält und trotzdem einen hohen

Feuchtegehalt im Rauchgas aufweist. Mit diesen ermittelten Werten lässt sich anschließend ein Vergleich der Abgasfeuchtegehalte einiger infrage kommender Primärenergieträger vornehmen. Vorteilhaft ist dabei, nicht nur eine relative Aussage treffen zu müssen, sondern zusätzlich auch eine absolute Bewertung für den Einsatz verschiedener Nutzungspfade zu finden.

Tabelle 1: Brennstoffzusammensetzung und daraus errechnete Rauchgas-Feuchten und Taupunkttemperaturen bei $\lambda = 1$

Brennstoff	Elementarzusammensetzung							Wassergehalt	
	C	H	H ₂ O	O	N	S	Asche	RG-Feuchte ($\lambda = 1$)	Tautemperatur
	[Ma%]	[Ma%]	[Ma%]	[Ma%]	[Ma%]	[Ma%]	[Ma%]	[g /kg tr.Luft]	[°C]
Holzhäcksel 1 (Tanne)	29	3,35	41,8	21,08	0,61	0,06	4,1	187,84	63,28
Holzhäcksel 2 (Tanne)	20,2	3,42	40,6	30,14	0,64	0,07	4,93	291,94	70,53
Holzhäcksel 1 (Baumpflege)	18,8	2,1	59,5	16,82	0,21	0,03	2,54	333,02	72,58
Holzhäcksel 2 (Baumpflege)	18,2	1,98	32,7	6,44	0,4	0,03	40,25	194,63	63,88
Laubpellets	11,8	1,32	45,4	5,33	0,42	0,05	35,68	345,95	73,16
Altholz 1	30,9	3,7	21,9	20,13	1,01	0,46	21,9	122,19	55,84
Altholz 2	35,5	3,89	16,7	25,74	0,95	0,66	16,56	110,55	54,08
Rohbraunkohle	28,6	2,16	54,2	10,11	0,3	0,43	4,2	191,60	63,62

Aus diesem Grund soll die absolute Feuchte des Rauchgases über dem Luftüberschuss λ in folgendem Schaubild dargestellt werden. Bereits nach kurzer Betrachtung fällt die breite Streuung des Feuchtegehaltes der biogenen Stoffe auf. Die Wassergehalte bewegen sich zwischen 100 und circa 350 Gramm H₂O pro Kilogramm Rauchgas, wobei die Werte für Frischholzproben im Bereich über 180 Gramm pro Kilogramm Rauchgas liegen. Hier lassen sich interessanterweise auch die Werte für Erdgas und Braunkohle einordnen. Trotz der um den Faktor 2,5 höheren Wasserproduktion je umgesetztes Kilogramm Brennstoff bei der Erdgasverbrennung besteht hinsichtlich einer hohen Abgasfeuchte kein Vorteil seitens der erdgasbefeuerten Anlagen. Der wesentlich geringere Luftbedarf kann für die Holzverbrennung den für Erdgas beschriebenen Wasserentstehungseffekt kompensieren. Auch die sehr feuchte Rohbraunkohle stellt aufgrund ihres niedrigen Wasserstoffgehaltes keinen Spitzenwert an Rauchgasfeuchte dar.

So lassen sich daraus folgende einsatzrelevante Aussagen ableiten:

Der Wassergehalt und damit der Partialdruck des Wassers im Rauchgas von Frischholzhack-schnitzeln weist ein durchschnittliches Niveau im Vergleich zu anderen relevanten Primärener-gieträgern auf. Einige Proben erzielen Spitzenwerte, die sogar an die Werte, die bei der Verbren-nung von Laub (345 Gramm H₂O / Kilogramm trockenes Rauchgas) entstehen, heranreichen. Andere liegen deutlich unter dem Durchschnitt der verfügbaren Analysenwerte aller untersuchten Brennstoffe. Speziell Altholz ist hier überwiegend vorzufinden, da dessen Feuchtegehalt gering ist. Allerdings erscheint selbst bei diesem Brennstoff ein Einsatz unter speziellen Rahmenbedin-gungen angemessen zu sein. Was darunter zu verstehen ist, soll im Kapitel Wirtschaftlichkeit noch ausführlich behandelt werden.

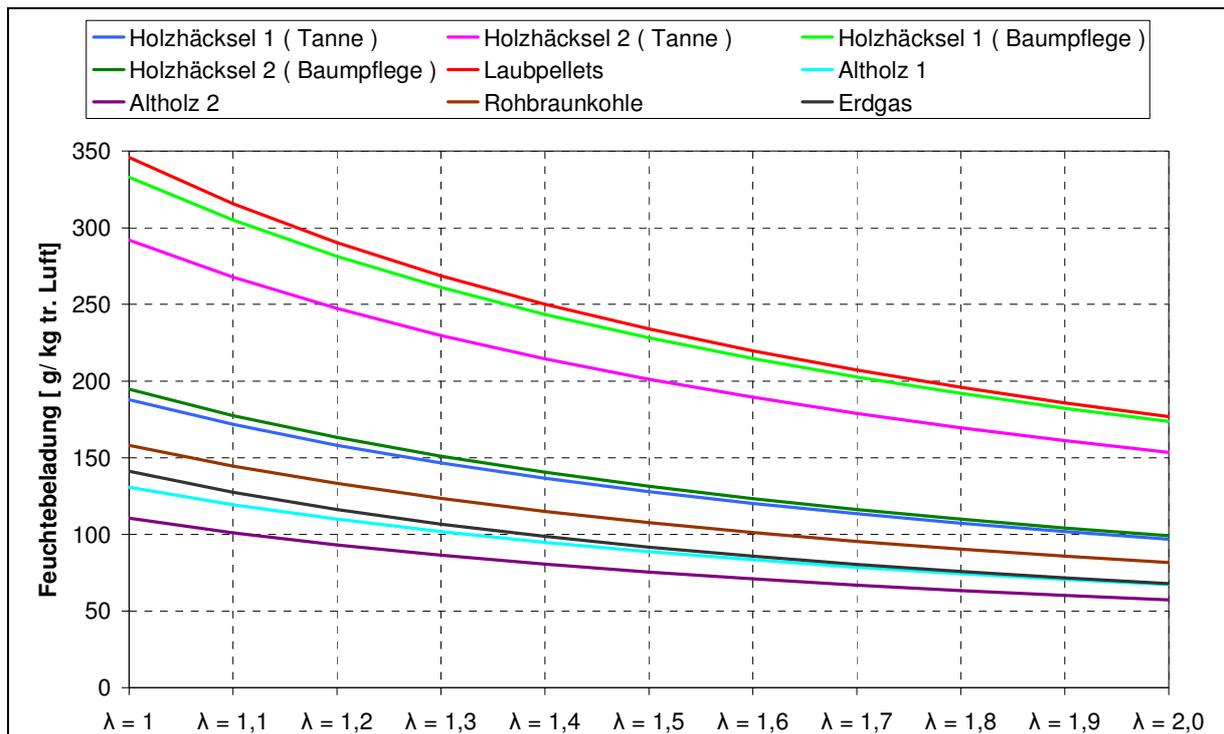


Abbildung 1: Feuchtegehalte im Rauchgas für verschiedene Brennstoffe bei unterschiedlicher Luftüberschusszahl λ

Ursache für den variablen Einfluss der unabhängigen Größe λ als „Verdünnungsgrad“ ist prinzipiell der Unterschied im Sauerstoffbedarf aufgrund des in teiloxidierte Form vorliegenden Kohlenstoffs bei Biomasse. Das führt zwangsläufig zu geringerem Verbrennungsluftbedarf der biogenen Festbrennstoffe im Vergleich zu Erdgas. Deshalb ist der Heizwert von Biomasse gegenüber trockener Stein- und Braunkohle wesentlich geringer [KAL01]. Für Rohbraunkohle ist der Wasserdampfgehalt des Rauchgases und damit das Potential an latenter Wärme besonders hoch. Deshalb einige Bemerkungen zur Kohle.

Dieser fossile Energieträger wird als Stein- und Braunkohle gefördert und deckt derzeit ein Viertel des globalen Bedarfs an Primärenergie ab. Die Implementierung von Rauchgaswärmehöckungsanlagen in Kohlekraftwerken auf der Basis von Rohbraunkohle ist möglich, bei Steinkohlefeuerung aber aufgrund der extrem niedrigen Rauchgasfeuchte nicht sinnvoll. Rohbraunkohleanlagen hingegen stellen hinsichtlich der Feuchtigkeit des Abgases ein denkbare Anwendungsfeld für offene Absorptionsprozesse dar, sollen aber im Rahmen dieser Arbeit aus Gründen der bei überschlägiger Betrachtung als ungünstig erscheinenden wirtschaftlichen und politischen Rahmenbedingungen nicht weiter untersucht werden.

Der in technischen Anlagen realisierbare Luftüberschuss ist bei unterschiedlichen Brennstoffen nicht identisch. So liegt die Luftüberschusszahl für Gasbrenner nur unwesentlich über eins und für Brennstoffe mit niedrigem Heizwert je nach verwendeter Verbrennungstechnik deutlich höher.

1.1.2 Rauchgaseigenschaften

Neben der Rauchgasfeuchte als bestimmende Größe für eine energetische Nutzung des Abgasstromes gibt es weitere Rauchgaseigenschaften, die für eine wirtschaftliche Verwertung der Latentwärme von Bedeutung sind die Taupunkttemperatur und die im Abgas enthaltenen Schadstoffe.

Taupunkttemperatur

Als Taupunkt wird die Temperatur bezeichnet, bei der sich ein Gleichgewichtszustand an kondensierendem oder verdunstendem Wasser einstellt. Der Wasserdampftaupunkt des Abgases wird von dessen Feuchtegehalt und dem Umgebungsdruck bestimmt. Die relative Feuchte ist zusätzlich von der Temperatur des Rauchgases abhängig. Ist der Abgasstrom nicht vollständig mit Wasserdampf gesättigt, weist er eine relative Feuchte kleiner als 100% auf und kann weiterhin Wasserdampf aufnehmen. Bei sinkender Temperatur nimmt das Aufnahmevermögen der Luft für Wasserdampf ab, dadurch steigt die relative Feuchte an. Mit Erreichen der Taupunkttemperatur ist die Luft vollständig mit Wasserdampf gesättigt. Die relative Feuchte beträgt 100 %. Es kommt zur Kondensation des Wasserdampfes. Dabei bildet sich auf festen oder flüssigen Grenzflächen ein Wasserniederschlag. Dieser Effekt ist umso stärker, je geringer die Temperatur der Grenzflächen oder je höher die Luftfeuchte ist.

Auch bei anderen chemischen Rauchgasinhaltsstoffen existiert ein entsprechender Taupunkt. Für die Verbrennung von schwefelhaltigen Brennstoffen ist der Schwefelsäuretaupunkt der Abgase von Bedeutung. Im Vergleich zu Wasserdampf kann er je nach Schwefelgehalt über 120 °C betragen. Grund dafür ist die höhere Siedetemperatur der Schwefel- bzw. schwefligen Säure gegenüber Wasser.

Schadstoffgehalt

Neben den bereits aufgeführten Bestandteilen Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Schwefel, Asche und Wasser enthält Biomasse noch weitere Elemente.

Hier ist besonders das Chlor zu nennen, welches zum Teil in großen Mengen in den Brennstoffen vorkommt. Speziell Getreidestroh und Wiesenheu besitzen infolge von Düngung einen hohen Chlorgehalt, wo hingegen Frischholz niedrige aufweisen. Das Chlor bildet trotz guter Einbindung in die Asche im Rauchgas Chlorwasserstoff (HCl), das metallische Oberflächen von Wärmeübertragern chemisch angreift und schädigt.

Außer den oben genannten chemischen Bestandteilen enthalten Biomasserauchgase noch Staubfrachten. Aufgrund der vorgeschriebenen Rauchgasreinigung gelangt davon nur ein geringer Teil in den für den Prozess zu behandelnden Reingasstrom. Trotzdem sind die Stäube potentielle Störquellen für die energetische Verwertung der Rauchgase.

Darüber hinaus zeigt Biomasse noch weitere spezifische Umsetzungshemmnisse, die eine komplette Übertragbarkeit des Konzepts von Erdgas auf Biomasse erschweren. Zu diesem Thema kommen im Kapitel Versuchsanlage noch nähere Erläuterungen.

1.1.3 Einfluss der Verbrennungstechnik auf die Latentwärmenutzung

Biomasse als erneuerbare Energiequelle sowie Erdgas als fossiler Energieträger sind aufgrund der hohen Abgasfeuchten für eine Abwärmenutzung besonders interessant. Biogas hat durch seinen geringen Methangehalt eine wesentlich niedrigere Rauchgasfeuchte und somit ein geringes Latentwärmepotential.

Durch die unterschiedlichen Brennstoffeigenschaften ergeben sich grundsätzlich verschiedene Feuerungsarten und -technologien, die zwischen festen und gasförmigen Brennstoffen stark variieren. Erdgas kann, z.B. in Gasturbinen, Dampfkesseln oder Blockheizkraftwerken verbrannt werden.

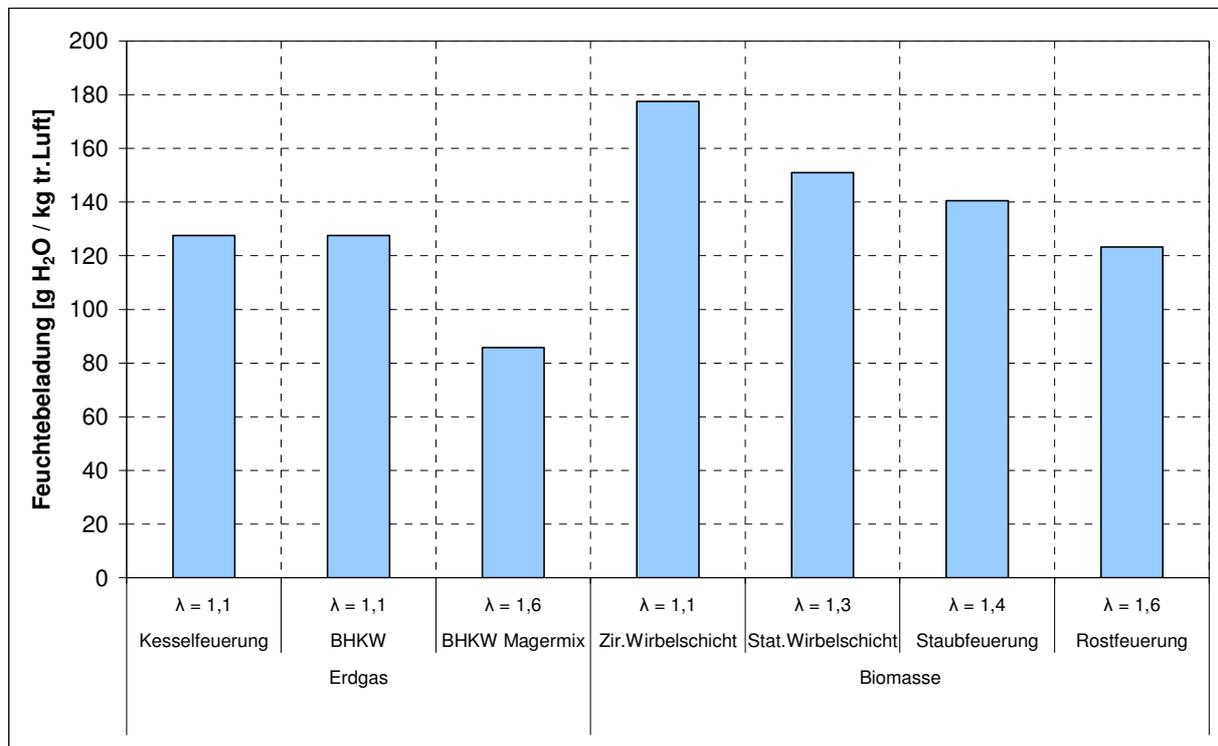


Abbildung 2: Feuchtebelastungen für Erdgas und Biomasse unter Berücksichtigung verschiedener Feuerungsarten

Wie in Abbildung 2 zu erkennen ist, treten durch die verschiedenen Technologien prozessbedingt unterschiedliche Luftüberschüsse und somit unterschiedliche Feuchtebelastungen auf. Bei Gasturbinen wird ein hoher Luftüberschuss benötigt, der eine Latentwärmenutzung des Rauchgases nahezu ausschließt. Deshalb kommen nur Rauchgase aus BHKW's und Kesselanlagen mit ihren geringen Luftüberschüssen von zwei bis fünf Vol-% Sauerstoff in Betracht. Für Magermixmoto-

ren gelten höhere Lambdawerte bis zu 1,6. Während der Verbrennung von Biomasse mit stationärer Wirbelschichtfeuerung liegt der O₂ - Gehalt im Rauchgas bei 2 Vol-% und mit Rostfeuerung bei 8 Vol-%. Diese Tatsache ist für das Erreichen hoher Kesselwirkungsgrade und damit hoher Latentwärmeströme von Verbrennungsanlagen bei Verwertung der Rauchgasabwärme zu berücksichtigen.

1.2 Stand der Technik – Technologieübersicht verschiedener Rauchgaswärmerückgewinnungsverfahren

Es gibt für die Verwertung von Abwärme, speziell von Rauchgasabwärme, eine Vielzahl verschiedener Technologien, die sich durch Prozessführung und ihre Gestaltung unterscheiden [HEB83]. Grundsätzlich kann nur der fühlbare oder der fühlbare und latente Teil genutzt werden. Da der Schwerpunkt der Arbeit auf Latentwärmenutzung liegt, wird nur auf diesen Anteil eingegangen.

Es wird zwischen direkten Verfahren, wie Rauchgaskondensation bzw. herkömmlicher Brennwerttechnik, die das Rauchgas bei der Wärmeauskopplung bis unterhalb der Tautemperatur abkühlen, und indirekten Verfahren – so genannte offene Prozesse unterschieden.

Offene Absorptionsverfahren sind dadurch gekennzeichnet, dass das Rauchgas in direkten Kontakt mit einer wässrigen hygroskopischen Lösung gebracht wird und dadurch eine Aufheizung dieser Flüssigkeit stattfindet. Die Wärmeauskopplung erfolgt erst anschließend indirekt aus der aufgeheizten Lösung. Deshalb werden diese Verfahren als indirekt klassifiziert. Im folgenden Abschnitt werden nun die einzelnen Verfahren mit ihren Merkmalen näher vorgestellt.

1.2.1 Rauchgaskondensation

Die Rauchgaskondensation ist eine oft angewandte Technologie. Eine Reihe von Arbeiten zeigen verschiedene Einsatzarten und spezielle Bauformen dieser Technologie [PAT93, BAU07, CEE11]. Prinzipiell wird der Rauchgasstrom mit einem Kühlmedium unterhalb des Taupunktes abgekühlt. Dafür ist ein Kühlmedium erforderlich, das ein niedrigeres Temperaturniveau als die Taupunkttemperatur des zu behandelnden Rauchgases aufweist. Zusätzlich kann durch eine direkte Benetzung der Abgase mit Wasser ein Reinigungseffekt erzielt werden. Das wurde bei Einsatz von Biomasseabgasen untersucht [RAW06].

Die Rauchgase werden entlang der Taulinie entfeuchtet und treten wasserdampfgesättigt aus. Das ist ein Nachteil, weil durch weitere Abkühlung des Rauchgases im Schornstein oder an der Umgebung Kondensatbildung auftritt, die besonders bei mit Schadstoff belasteten Rauchgasen korrosiv wirkt und erhebliche Schäden anrichten kann.

Neben den der Rauchgasfeuchte entsprechenden Taupunkttemperaturen hängt die Anwendbarkeit der Rauchgaskondensation auch wesentlich von der Kühltemperatur zum Beispiel der Rücklauftemperatur eines Heiznetzes oder einer anderen Wärmesenke ab. Je größer die Temperaturdifferenz zwischen der Taupunkttemperatur des zu behandelnden Abgases und der des Kühl-

mediums ist, umso sinnvoller ist eine direkte Rauchgaskondensation, wie sie bei Gasthermen in Ein- und Mehrfamilienhäusern mit Fußbodenheizung eingesetzt wird.

Grenzwerte hierfür liegen einerseits, wie erwähnt, in der Tautemperatur des Rauchgases und andererseits in der zur Verfügung stehenden Kühltemperatur.

Für die Biomasse Tannenhäcksel gilt bei $\lambda=1$ eine Taupunkttemperatur von 63 °C. Bei Erdgas liegt diese bei ungefähr 58 °C. Da aber die jeweiligen Anlagen bei wesentlich höherem Luftüberschuss betrieben werden, sinkt diese Temperatur für Erdgas bei $\lambda=1,5$ auf 50° C. Aus energetischen und wirtschaftlichen Gründen wird eine möglichst große Temperaturdifferenz zwischen der Taupunkttemperatur des Rauchgases und der des Kühlmediums angestrebt. In Nah- und Fernwärmenetzen in Deutschland, Schweden und Dänemark herrschen die in Tabelle 2 aufgeführten Rück- und Vorlauftemperaturen [JON09].

Tabelle 2: Rücklauf- und Vorlauftemperaturen in Schweden, Dänemark und Deutschland

	Deutschland	Dänemark	Schweden
Rücklauftemperatur	55 – 65 °C	35 – 45 °C	35 – 45 °C
Vorlauftemperatur	80 – 135 °C	80 – 100 °C	70 – 90 °C

Damit ist in Deutschland eine direkte Rauchgaskondensation von Erdgasrauchgasen bei Verwendung des Fernwärmerücklaufes als Wärmesenke physikalisch nicht und von Biomasse nur bei hohen Rauchgasfeuchten möglich, jedoch wenig effektiv.

Rauchgaskondensation mit Verbrennungsluftanfeuchtung

Demgegenüber ist in den skandinavischen Ländern die Rauchgaskondensation anwendbar, stößt aber auch dort an Grenzen. Nur durch eine Anfeuchtung der Verbrennungsluft können höhere Rauchgasfeuchten erzielt werden, die dann die Taupunkttemperatur anheben und somit einen wirtschaftlichen Nutzen ermöglichen. Generell funktioniert diese Technologie, die in Abbildung 3 dargestellt ist, wie eine Wärmepumpe. Hierbei wird die Verbrennungsluft auf niedrigem Temperaturniveau mit Wasserdampf nahezu vollständig gesättigt und anschließend durch den Verbrennungsvorgang auf ein hohes exergetisches Temperaturlevel gehoben. Anschließend wird in einem Kondensator das Abgas mit verrieseltem Wasser in Kontakt gebracht, abgekühlt und etwa bis auf die Kühlwassereintrittstemperatur entfeuchtet.

Dennoch hat dieses Verfahren eine Reihe von Nachteilen. Neben dem hohen apparatetechnischen Aufwand werden den Rauchgasen nur bis zur Sättigung die Feuchte entzogen. Es tritt im nachgeschalteten Schornstein durch weitere Abkühlung der Rauchgase eine Kondensatbildung ein. Ein weiterer Nachteil ist die schlechtere Verbrennung vor allem bei feuchter Biomasse. Deshalb wird das Prinzip hier nur erwähnt. Der Einsatz dieser Technologie für Biomasse verspricht keinen Erfolg und wird daher nicht weiter betrachtet.

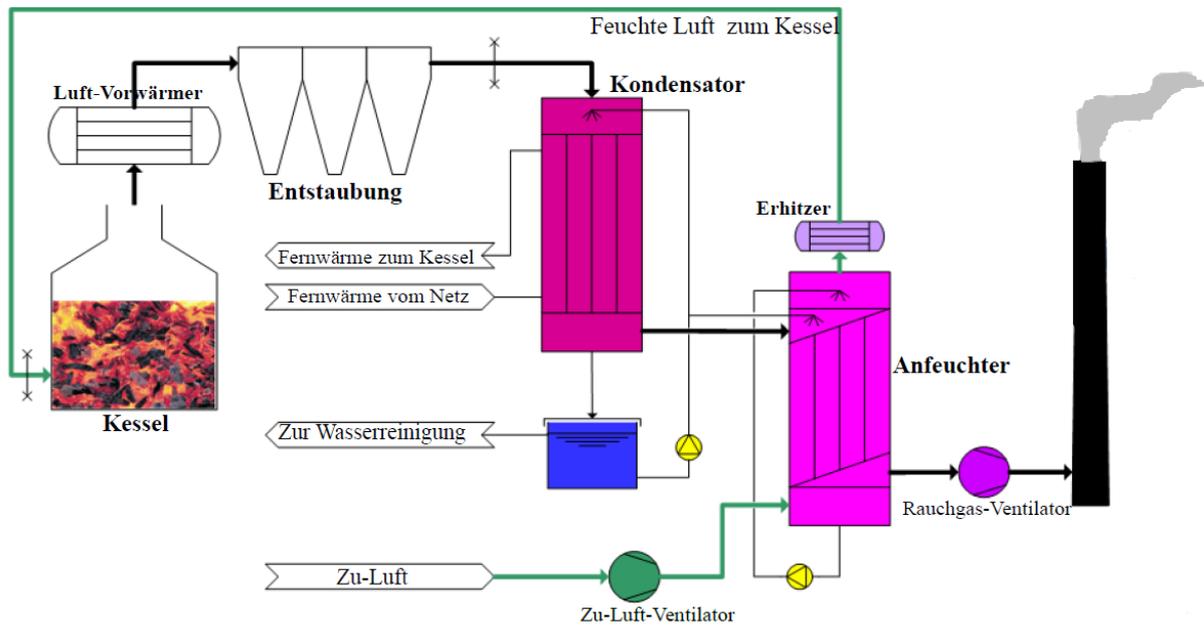


Abbildung 3: Anlagenschema einer Rauchgaskondensation mit Verbrennungsluftanfeuchtung [PIL09]

1.2.2 Offene Absorptionskreisprozesse

Weist ein Rauchgasstrom eine Taupunkttemperatur unterhalb der des Kühlmediums auf, so ist eine direkte energetische Nutzung dieses Stromes nicht möglich. Durch die Anwendung eines Absorptionskreisprozesses kann aber mit Hilfe der Wärmetransformation eine Verwertung dieser Abfallwärme erreicht werden.

Auf dem Gebiet der Sorptionstechnik gibt es eine Vielzahl von Arbeiten, die einen Beitrag zu dieser Entwicklung beigesteuert haben [ZIE02; HEB95; STE88]. Die Nutzung von zur Verfügung stehender Abwärme aus anderen Prozessen macht eine Anwendung solcher Anlagen sinnvoll. Sie erfordern im Gegensatz zu Kompressionswärmepumpen wenig mechanische Energie. Liegt das Arbeitsmittel Wasser, wie bei Verbrennungs- und Reinigungsprozessen sowie bei einer Vielzahl von chemischen Verfahren bereits in der Dampfphase vor, ist der Einsatz offener Prozesse effektiv. Zahlreiche Arbeiten von Hebecker und Bittrich zeigen diverse Einsatzmöglichkeiten [BIT95, HEB03].

Wie in Abbildung 4 ersichtlich, unterscheiden sich offene von geschlossenen Sorptionskreisprozessen darin, dass der Verdampfer entfällt und das Absorptionsmittel nach der Desorption aus dem Kreisprozess ausgeschleust wird. Aufbau und Wirkprinzipien ähneln den anderen Absorptionsverfahren. Im Gegensatz zur Rauchgaskondensation wird zum vorhandenen Abgas noch eine Flüssigkeit gebraucht, um den Wasserdampf aus dem Gasgemisch in die kondensierende Phase der wässrigen Lösung zu überführen. Bisher werden fast ausschließlich organische und anorganische Salzlösungen verwendet.

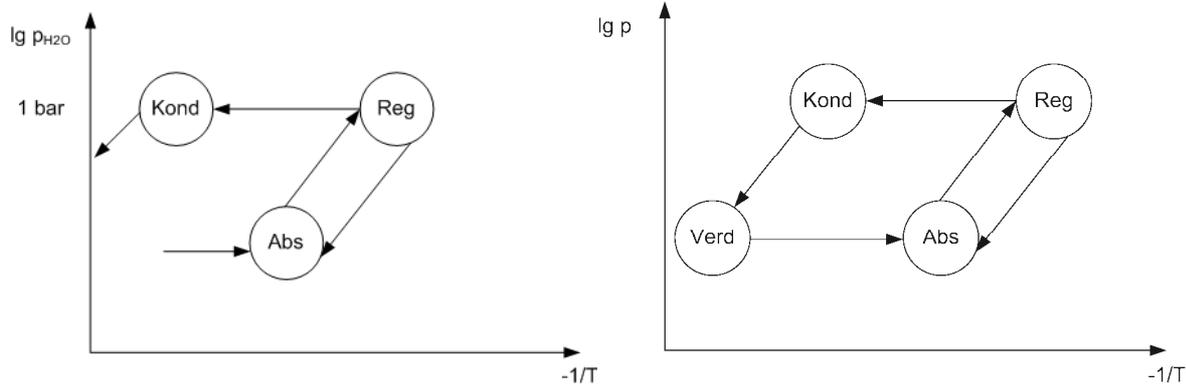


Abbildung 4: Offener (linkes Diagramm) und geschlossener Absorptionskreisprozess (rechtes Diagramm) im $\lg(p) - 1/T$ Diagramm

Im Unterschied zur Rauchgaskondensation kann durch die Absorption von Wasserdampf mit Salzlösungen der Wasserdampfpartialdruck bei gleicher Nutztemperatur weiter abgesenkt werden. Das hat eine größere Umsetzung von Rauchgasenthalpie zur Folge oder ermöglicht bei gleichem Wasserdampfpartialdruck eine höhere Nutztemperatur. Das Abgas tritt nicht gesättigt aus dem Prozess aus, sondern besitzt eine relative Feuchte weit unter 100%. Bei hohen Rücklaufemperaturen, wie in Fern- und Nahwärmenetzen Deutschlands (siehe 2), kann der latente Enthalpiestrom des Abgases nur mit Hilfe offener Absorptionsprozesse zurückgewonnen werden.

Zur Realisierung eines kontinuierlichen Kreisprozesses muss die absorbierte Komponente aus der Lösung entfernt werden. Der Desorptionsprozess macht eine Änderung der Betriebsbedingungen erforderlich. Für offene Absorptionsprozesse haben sich zwei Möglichkeiten als zweckmäßig herausgestellt, eine Temperaturerhöhung bzw. Erhitzung der Lösung oder eine Entspannungsdesorption auf niedrige Drücke [HEB98].

Anschließend werden zwei offene Absorptionsverfahren, die technisch realisiert wurden, hinsichtlich Wirkungsweise und Aufbau näher beschrieben und ihre Vor- und Nachteile erläutert.

HyHeat - Verfahren

Das HyHeat-Verfahren, ein offener Absorptionskreisprozess, wurde an der KTH - Stockholm von Professor Westermarck entwickelt [WES06, FOR08]. Es ist ein offener Absorptionskreisprozess, der zurzeit in Schweden an einem mit Biogas betriebenen Blockheizkraftwerk im Dauerbetrieb getestet wird.

Das Rauchgas tritt mit über 200 °C in den Regenerator, auch Desorber genannt, ein. Dabei wird aus der eingedüsten wasserreichen Kaliumformiatlösung ein Teil des Wassers verdampft und vom Rauchgas aufgenommen. Das Rauchgas wird im Gegenstrom durch die Salzlösung abgekühlt und mit Wasserdampf angereichert. Anschließend wird das Rauchgas im Kondensator mit Wasser, das über einen Wärmeübertrager durch den Heiznetzrücklauf gekühlt wird, in einer Sprühkolonne in Kontakt gebracht. Hierbei wird das Rauchgas unter die Taupunkttemperatur abgekühlt und der im Rauchgas enthaltene Wasserdampf verflüssigt. Dabei wird seine Kondensati-

onswärme an das Kreislaufwasser abgegeben. Danach läuft das Wasser aufgrund der Schwerkraft in den Kolonnensumpf.

Es wird dann durch den Lösungswärmeübertrager gekühlt und das auskondensierte Wasser aus dem Prozess geschleust. Das vollständig wasserdampfgesättigte Rauchgas tritt aus der zweiten Kolonne aus und in die dritte, den hygroskopischen Entfeuchter, ein. Hierbei wird es im Gegenstrom mit der armen Lösung, die vorher mit dem Heiznetzwasser abgekühlt wurde, in Kontakt gebracht. Dabei nimmt die hygroskopische Lösung den im Rauchgas enthaltenen Wasserdampf absorptiv auf. Dadurch wird Kondensationswärme frei, die an die Kaliumformiatlösung abgegeben wird. Diese wird in einem Lösungswärmeübertrager an das Heiznetz ausgekoppelt. Im Gegensatz zu den bisher vorgestellten Rauchgaskondensationsverfahren tritt bei diesem Prozess das Rauchgas nicht gesättigt aus dem Prozess aus, sondern mit einer relativen Feuchte weit unter 100%. Dieser Aufbau ist in Abbildung 5 dargestellt.

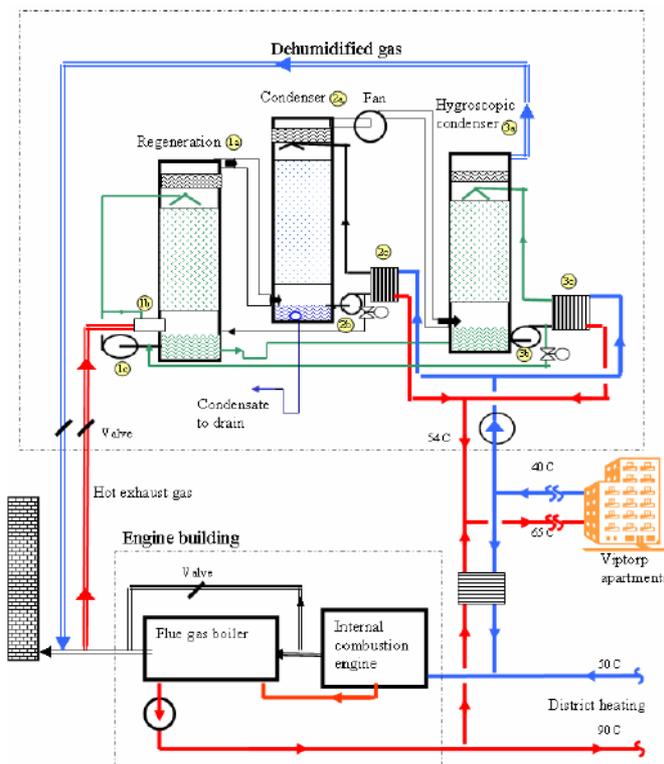


Abbildung 5: HyHeat - Pilotanlage in Virtorp [FOR08]

Hochtemperaturbrennwerttechnik

Ein weiteres Verfahren, welches als offener Absorptionsprozess betrieben wird, ist die Hochtemperaturbrennwerttechnik (HTBWT) [HEB98, BIT95, BER98, BER00, BIT03]. Dieses Verfahren, entwickelt und patentiert von Bittrich, Bergmann und Hebecker, unterscheidet sich physikalisch nur geringfügig vom HyHeat-Verfahren, weil beide auf den gleichen physikalischen Gesetzmä-

Bigkeiten basieren [PAT89, PAT97]. Es ergeben sich trotzdem apparatetechnische und thermodynamische Unterschiede zum HyHeat-Verfahren. Eine vereinfachte Darstellung des Prozesses ist in Abbildung 6 aufgezeichnet. Abbildung 4 zeigt schematisch diesen Prozess in einem $\log p - 1/T$ Diagramm.

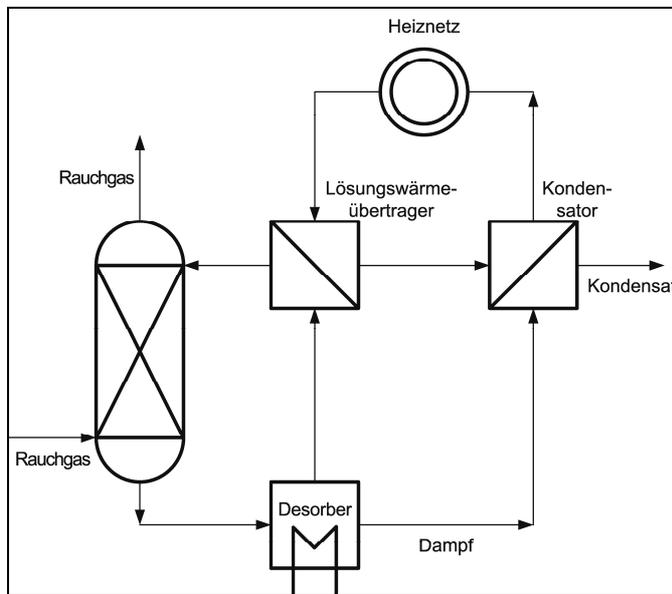


Abbildung 6: Prinzipschaubild der Hochtemperaturbrennwerttechnik

Im Absorber strömt eine hygroskopische Lösung, hier Calciumnitrat-Wasser, unter Schwerkraft einfluss im Gegenstrom zum Rauchgasstrom von oben nach unten. Hier findet neben dem Stoffübertragungsprozess simultan die Enthitzung des Rauchgases statt, in der der Abgasstrom bis auf die Temperatur abgekühlt wird, ab der die Absorption beginnt. Die Lösung ist somit das Arbeits- und Speichermedium der aufzunehmenden latenten und thermischen Rauchgasenthalpieströme. Hinsichtlich der Absorptionstemperatur stellt sich in Abhängigkeit von der eingesetzten Salzlösung ein Gleichgewichtszustand ein, der durch die Wahl der Lösungskonzentration, der Rauchgastemperatur, -feuchte, -menge sowie durch den Lösungsmassenstrom und dessen Eintrittstemperatur beeinflusst wird.

Der Absorptionsvorgang des Wasserdampfes in die Lösung führt zu einer Erhöhung der Wasserkonzentration. Im Desorber wird die mit Wasser verdünnte Lösung durch Antriebswärme auf den notwendigen Siedepunkt gebracht und die absorbierte Wasserdampfmenge in Form von Wasserdampf aus der Lösung ausgekocht. Dieser Wasserdampf wird nachfolgend im Kondensator unter Abgabe der Phasenumwandlungsenthalpie an das Kühlmedium bei einem Druck von einem bar verflüssigt.

Dieser Prozess kombiniert somit zwei physikalisch-thermodynamische Verfahren. Zum einen findet eine physikalische Absorption des im Rauchgas enthaltenen Wasserdampfes statt. Die dabei gewonnene Kondensationswärme besitzt jedoch nur ein geringes Temperaturniveau in Höhe der Taupunkttemperatur des Abgases. Deshalb schließt sich dem Absorptionsvorgang ein Wär-

mepumpenprozess an, der mit Hilfe von hochwertiger Antriebswärme das Nutztemperaturniveau bis auf maximal 100 °C anhebt. Diese beiden Vorgänge sind in einem Kreisprozess, einer offenen Absorptionswärmepumpe, miteinander verbunden.

1.2.3 Energetischer und technologischer Vergleich der verschiedenen Verfahren

Zusammenfassend sollen Rauchgaskondensation mit und ohne Verbrennungsluftanfeuchtung, das HyHeat-Verfahren sowie die Hochtemperaturbrennwerttechnik für eine konstante Rauchgasmenge, -temperatur und -feuchte von 5000 Nm³/h, 125 °C und 14 Vol-% bei zwei verschiedenen Rücklauftemperaturen hinsichtlich des Nutzwärmegewinns miteinander verglichen werden.

Der aus dem Rauchgas nutzbare Wärmestrom ergibt sich aus der Enthalpiedifferenz zwischen den Eingangsparametern von Temperatur $T_{RG\text{ein}}$ sowie der Rauchgasfeuchte $x_{RG\text{ein}}$ und den Ausgangsparametern, die von den jeweiligen Verfahren abhängen. Als maßgebliche Größe, die die Rauchgasaustrittsenthalpie bestimmt, gilt die Rücklauf Temperatur der Wärmesenke. Daraus errechnet sich die Austrittsfeuchte $x_{H_2O}^0$ für die Rauchgaskondensation.

Mit Gleichung (2) lässt sich der Wärmestrom ermitteln, der dem Rauchgas entzogen werden kann.

$$\dot{Q}_{\text{Nutz}} = \dot{m}_{RG} \cdot (h_{RG\text{ein}}(T_{RG\text{ein}}, \tilde{x}_{H_2O\text{ein}}) - h_{RG\text{aus}}(T_{RL}, \tilde{x}_{H_2O\text{aus}}(T_{RL}, \phi = 100\%))) \quad (2)$$

Für die Verbrennungsluftanfeuchtung muss der zusätzlich von der Luft aufgenommene Wasserdampf in Abhängigkeit von der Rücklauf Temperatur berücksichtigt werden. Dieser addiert sich zum durch die Verbrennung entstehenden Wasserdampf.

$$\tilde{x}_{H_2O\text{ein}} = \tilde{x}_{H_2O\text{Verbrennung}} + \tilde{x}_{H_2O\text{Anfeuchtung}} \quad (3)$$

In Abbildung 7 sind die Nutzwärmen, bestehend aus dem fühlbaren Wärmeanteil und dem Latentwärmeanteil der unterschiedlichen Technologien, gegenübergestellt. Als Temperaturen für die Wärmesenken wurden 30 °C Speisewasser und 60 °C Fernwärmerücklauf gewählt [BAC09]. Bei gleicher Rücklauf Temperatur ist für alle Verfahren der Anteil der fühlbaren Wärme identisch, wobei für 60 °C Rücklauf Temperatur dieser Anteil niedriger ausfällt. Für die latente Wärme ergeben sich physikalisch bedingt unterschiedliche Werte, da die konventionelle Rauchgaskondensation nur bis 55 °C Rücklauf Temperatur anwendbar ist und wie bei der Verbrennungsluftbefeuchtung nur bis zur Taulinie (Wasserdampfsättigung) kondensiert werden kann. Hingegen wird bei den offenen Absorptionsprozessen ein zusätzlicher Effekt durch die Taupunktverschiebung der verwendeten hygroskopischen Salzlösung erreicht. Da diese Stoffe lösungsspezifisch und temperaturabhängig sind, ergeben sich verschiedene Werte für den nutzbaren Latentwärmeanteil.

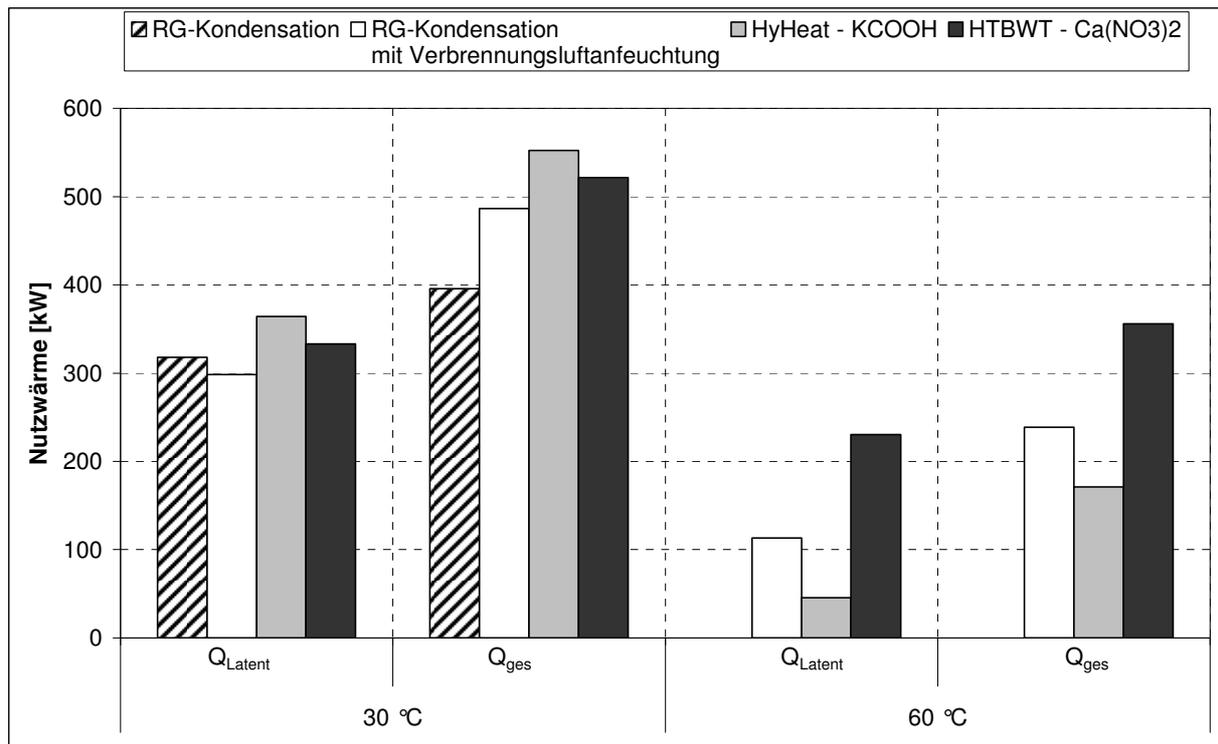


Abbildung 7: Nutzwärme aus dem Rauchgas für verschiedene Technologien bei Rücklauftemperaturen von 30 und 60 °C

Der hohe Nutzwärmeanteil der Latentwärme bei der Rauchgaskondensation mit Verbrennungsluftbefeuchtung ist durch die oben beschriebene Wasserdampfsättigung der Luft bei der vorherrschenden Rücklauftemperatur gegeben. Nachteile der Rauchgaskondensation mit Verbrennungsluftanfeuchtung liegen in den hohen Investitions- und Reparaturkosten. Diese entstehen durch die chemischen Bestandteile, die bei der Kondensation korrosiv auf metallische Werkstoffe einwirken [SUH96]. Außerdem ist dieses Verfahren zur Nachrüstung in bestehenden Anlagen aufgrund der niedrigen Abgastemperaturen wenig sinnvoll. Zudem wirkt ein Nachheizen der Rauchgase, das das Kondensieren im Schornstein verhindern soll, dem Effekt der Wärmerückgewinnung entgegen.

Da im HyHeat-Prozess Rauchgas für die Desorption verwendet wird, kann bei der vorherrschenden Temperatur von 125 °C nur eine geringe Menge an Wasser aus der Lösung desorbiert werden. Demgegenüber wird die beim HTBWT-Prozess genutzte Calciumnitratlösung durch die externe Beheizung mittels z.B. Heißdampf deutlich stärker aufkonzentriert. Liegt die minimale Lösungstemperatur über 50 °C, beträgt die Löslichkeitsgrenze über 70 Ma-% Calciumnitrat, so dass das hygroskopischere Calciumnitrat eingesetzt werden kann. Somit kann mehr Wasserdampf absorbiert und ein größerer Latentwärmestrom zurückgewonnen werden. Aus dieser Gegenüberstellung kann der Einsatz der HTBWT bei hohen Rücklauftemperaturen als vorteilhaft angesehen werden. Bei niedrigen Temperaturen besitzt die im HyHeat-Verfahren verwendete Kaliumformiatlösung eine höhere Affinität, Wasserdampf aufzunehmen.

Aus den vorher dargestellten Potentialanalysen und den berechneten Leistungen der verschiedenen Anwendungstechnologien lässt sich ein Resümee über den Nutzen der HTBWT ziehen. Aufgrund der in Deutschland vorherrschenden Rauchgas- und Rücklauftemperaturen in den Heizkraftwerken ist der Verwendung der HTBWT-Technologie unter energetischen Gesichtspunkten der Vorzug zu geben. Die Einsatzmöglichkeiten des HyHeat-Verfahrens sind aufgrund der hohen Anforderungen an die Rauchgastemperatur sehr eingeschränkt. Besonders problematisch für diese Verfahren sind, wie auch bei allen anderen, die zum Teil nicht ausreichend vorhandenen Wärmesenken. Das liegt an der stromgeführten Fahrweise und den örtlichen Gegebenheiten der einzelnen Energieerzeugungsanlagen. Kraftwerke werden zunehmend in Gebieten errichtet, in denen keine oder nur sehr wenig Wärmeversorgung benötigt wird. Dadurch ist der Einsatz der HTBWT und anderer technologischer Möglichkeiten von vornherein ausgeschlossen. Als weitere Voraussetzung für die Errichtung einer solchen Anlage ist eine ausreichend große Wärmesenke erforderlich, die eine Einkopplung der erzeugten Wärme ermöglicht.

Die Technologie der Abgaswärmerückgewinnung arbeitet dem energetischen Gewinn der Brennstofftrocknung bei Biomassenutzung mit Abwärme entgegen. Dadurch widerspricht eine Brennstofftrocknung dem Einsatz der HTBWT oder auch der Rauchgaskondensation. Das Ziel, den feuerungstechnischen Wirkungsgrad zu verbessern, wird somit durch Brennstofftrocknung oder durch Nutzung der Latentwärme erreicht. Der Einsatz einer Brennstofftrocknung ist aber mit sehr hohen Investitionskosten verbunden, wobei die Wirkungsgradsteigerung mit zwei bis vier Prozent niedrig ausfällt [GAD07]. Durch den HTBWT-Prozess sind wesentlich höhere Steigerungsraten möglich, da nicht nur der Wasseranteil im Brenngut zurückgewonnen werden kann, sondern auch der Wasserdampfanteil, der durch die Verbrennung von Wasserstoff entsteht. Vorteilhaft für das HyHeat-Verfahren ist die Desorption in einer Kolonne, da häufig bei hohen Temperaturen Korrosionsschäden auftreten. Durch den verwendeten Kolonnenwerkstoff GFK können solche Probleme im Gegensatz zur HTBWT ausgeschlossen werden, weil der Desorptionsprozess in einem Edelstahl-Plattenwärmeübertrager stattfindet.

Die benötigte elektrische Energie zur Aufrechterhaltung des Prozesses ist für das HyHeat-Verfahren durch die Verwendung von drei Sprühkolonnen wesentlich höher. Dabei ist ein immenser Druckverlust des Rauchgases zu erwarten. Dagegen unterscheiden sich die Pumpenleistungen bei beiden Absorptionsprozessen nicht.

Für die Technologie ergeben sich neben den bisher aufgezeigten Einsatzgebieten, wie Erdgas- und Biomassefeuerungen, noch andere Verwendungen, die für einen energetisch sinnvollen und wirtschaftlichen Einsatz nachdenkenswert sind.

Zum einen stellt das Oxyfuel-Verfahren [YAN11, BER09] eine weitere Anwendung dar. Um nahezu reines CO₂ aus dem Rauchgas verpressen zu können, müssen alle Rauchgasbestandteile abgetrennt werden (Sequestrierung). Dabei tritt ein hoher Feuchteanteil im Rauchgas auf, der zurzeit durch konventionelle Rauchgaskondensation entfernt wird. Dazu muss das Rauchgas bis auf eine Temperatur von 30 °C abgekühlt werden, um den für die Verpressung hinderlichen Wasserdampfanteil zu kondensieren und aus dem Rauchgas zu eliminieren. Durch die Verwendung

eines offenen Absorptionsprozesses kann der Wasserdampftaupunkt um 30 Kelvin auf 60 °C erhöht, das Rauchgas auf die gleiche Endfeuchte gebracht und der Brennstoffausnutzungsgrad zusätzlich um 10 Prozent gesteigert werden. Daher ist eine Einbindung sowohl in der Fernwärmeversorgung als auch für die Speisewasservorwärmung möglich. Ein Einsatz bei der Speisewasservorwärmung ist besonders interessant, weil durch die niedrige Lösungstemperatur die Taupunkttemperatur des Abgases deutlich unter die geforderten 30 °C gesenkt werden kann.

Ein weiterer Anwendungsfall, der kurz vor dem großindustriellen Durchbruch steht, sind Cheng-Turbinen beziehungsweise STIG-Turbinen (Steam-injected-Gasturbines) [CHE02, BAR02; BAR05a, BAR05b]. Hier wird analog zu Gas- und Dampfturbinenkraftwerken das Rauchgas in einem Abhitzeessel zur Dampferzeugung genutzt, das anschließend in einer Turbine entspannt wird. Nach der Turbine wird der Dampf in einem Heizkondensator verflüssigt und gibt seine Phasenumwandlungswärme an ein Wärmenetz ab. Aufgrund des geringen Wärmebedarfs im Sommer wird weniger Dampf und somit ein geringerer Abgasmassenstrom der Gasturbine gefordert. Wegen des schlechten Teillastverhaltens von Gasturbinen müssen diese deshalb in den Sommermonaten stillstehen. Bei Cheng-Turbinen kann der im Sommer nicht benötigte Wasserdampf in die Brennkammer der Gasturbine eingespritzt werden. Dabei nimmt das spezifische Volumen ab, die Verdichterleistung verringert sich und als Folge erhöht sich damit der elektrische Wirkungsgrad um bis zu 15 Prozent [CHE02]. Nachteilig ist der hohe Wasserdampfanteil im Abgas, der ungenutzt an die Umgebung verloren geht. Damit sinkt der Gesamtwirkungsgrad von 90 auf nur noch 60 Prozent. Um diese exergetischen Verluste minimieren zu können, muss dieses Wasser unbedingt aufgefangen werden, da es sich um Kesselspeisewasser handelt und somit hohe Bereitstellungskosten verursacht [GAM07]. Gelingt es, diesen Wasserdampf gleichzeitig mittels eines offenen Absorptionskreisprozesses zurückzugewinnen, so kann ein höherer elektrischer Wirkungsgrad, eine Wärmebereitstellung und somit ein sehr hoher Brennstoffausnutzungsgrad erreicht werden.

Beiläufig seien noch Biomethanmotoren erwähnt, die vermehrt in Großstädten zum Einsatz kommen. Aufgrund der hohen Nachfrage nach „grüner Wärme“ wird durch eine bessere Ausnutzung des kostbaren Brennstoffs eine hohe Wirtschaftlichkeit erzielt. Bei den jetzigen Rahmenbedingungen liegt die Amortisationsdauer unter drei Jahren.

Des Weiteren gibt es noch eine Reihe von Anwendungen, wie zum Beispiel in Müllverbrennungskraftwerken. Hier treten durch die nasse Rauchgasreinigung große Mengen an wasserdampfgesättigten Abgasen bei Temperaturen zwischen 65 und 70 °C auf, die zur Vermeidung von Kondensation wieder aufgeheizt werden müssen. Durch die Abwärmenutzung der Rauchgase und durch die eingesparte Wiederaufheizung liegen starke wirtschaftliche Argumente für den Einsatz eines Absorptionsprozesses vor.

1.3 Zielstellungen der Arbeit

Aus den vorangegangenen Darlegungen lassen sich Schwerpunkte für die vorliegende Arbeit ableiten. Diese Ausführungen zeigen, welches Entwicklungspotential in diesem Prozess steckt.

Nachdem gezeigt wurde, dass der Einsatz der Hochtemperaturbrennwerttechnik als offener Absorptionskreisprozess bei Biomasserauchgasen vorteilhaft gegenüber den anderen vorgestellten Technologien ist, soll dieses Verfahren speziell für die Behandlung von Abgasen aus biomassen- und fossilgefeuerten Heizkraftwerken näher untersucht werden. Ausgehend von einer detaillierten Analyse des bestehenden Verfahrens soll ein Konzept für einen effektiven Einsatz entwickelt werden, der den Anforderungen eines staub- und schadstoffbelasteten Abgases genügt und unter den Randbedingungen einer wirtschaftlichen Versorgung mit Elektroenergie und Heizwärme anwendbar ist.

Im ersten Schritt wird eine energetische und exergetische Betrachtung dieses offenen Absorptionskreisprozesses durchgeführt, um Aussagen über Nutz- und Aufwandswärmeströme, Verlustursachen, deren Entstehungsorte im Prozess und über Verbesserungen zu erhalten. Die Prozessanalyse erfolgt auf Grundlage der Stoff-, Energie- und Exergiebilanzen aller Apparate und des Gesamtsystems. Da eine Bewertung des offenen Absorptionskreisprozesses mit Hilfe des gängigen Wärmeverhältnisses zu Falschaussagen führt, soll ein System von energetischen und exergetischen Bewertungskennzahlen verwendet werden. Die Modellrechnung wird für die Pilotanlage im Heizkraftwerk Berlin-Buch mit dem Stoffsystem Calciumnitrat-Wasser durchgeführt, um anschließend die Ergebnisse des Berechnungsmodells mit Messdaten im Anlagenbetrieb zu überprüfen. Dazu wurde die Anlage mit einer Vielzahl von Messsensoren ausgestattet. Mit diesem Rechenmodell soll das Verfahrenskonzept der HTBWT einer detaillierten thermodynamischen Verlustanalyse unterzogen werden, um Maßnahmen zur Senkung des energetischen Aufwands (Dampfeinsatz) bei gegebenen kraftwerksseitigen Randbedingungen aufzuzeigen. Bei der Prozessanalyse wird zwischen äußeren und inneren Einflüssen unterschieden. Äußere sind dadurch gekennzeichnet, dass sie vom Kraftwerk vorgegeben sind, wie zum Beispiel Rauchgasqualität oder Rücklauftemperatur des Heiznetzes. Innere Einflussgrößen sind Lösungskonzentrationen und -volumenströme, die frei wählbar sind und als Stellschraube zur Optimierung des Prozesses dienen. Mit Hilfe der Modellrechnung können durch Anwendung der hierarchisch strukturierten Exergiebetriebsanalyse, die für den Prozess günstigen Lösungskonzentrationen und Umläufe ermittelt werden. Ferner sollen Verbesserungsansätze zu einzelnen Apparaten ausführlich diskutiert und mit Mess- und Simulationsergebnissen unterlegt werden. Ziel ist eine Optimierung der Pilotanlage im HKW-Buch sowie die Ableitung von Verbesserungsvorschlägen für zukünftige Anlagen.

Es ist bereits bei der Vorstellung der Sorptionsverfahren die große Abhängigkeit der Latentwärmenutzung von den eingesetzten Absorptionsmitteln aufgezeigt worden. Daher ist eine Suche nach alternativen Lösungsmitteln für Erdgas- (Biogas-) und Biomasserauchgas, die eine höhere

Wasserdampfniedrigung und damit eine bessere Entfeuchtung erreichen können, ein Schwerpunkt dieser Arbeit.

Zum anderen gibt es weitere Stoffeigenschaften, die es speziell im Fall von Calciumnitrat zu verbessern gilt. Zu nennen sind hier besonders die Löslichkeit und der Wasserdampfpartialdruck, der im Vergleich zu anderen in Absorptionsanlagen zum Einsatz kommenden Stoffen wesentlich höher ist. Aufgrund der offenen Betriebsweise müssen besonders aggressive Substanzen, wie Lithiumbromid für sehr gering belastete Rauchgase, wie sie bei Erdgas- bzw. Biogasverbrennung auftreten, entfallen. In Kombination mit Schadstoff belasteten Biomasseabgasen können sie unter Verwendung von Spezialwerkstoffen interessant sein. Im Fokus stehen Nitratsalze, da diese aufgrund der geringen korrosiven Wirkung besonders geeignet erscheinen.

Bei den Untersuchungen sollen neben Zweistoffsystemen auch Drei- und Mehrstoffsysteme betrachtet werden. Durch die Zumischung anderer Salze zur Calciumnitratlösung kann es unter Umständen möglich sein, die schon guten thermodynamischen Eigenschaften weiter zu verbessern sowie das Löslichkeitsverhalten zu erweitern. Als Additive sollen Nitratsalze wegen ihrer thermischen Beständigkeit und guten Löslichkeit verwendet werden.

Ein zentrales Thema dieser Arbeit ist neben der Verbesserung des bisherigen Verfahrens die Entwicklung eines Anlagenkonzepts für die energetische Nutzung von Biomasserauchgasen, die bisher im Gegensatz zu Erd- und Biogas durch den hohen Verschmutzungsgrad nicht in Betracht gekommen sind. Deshalb wurde im Rahmen dieser Arbeit eine Versuchsanlage im Biomasseheizkraftwerk Klosterfeld konzipiert, welche speziell das Ziel hat, das Zusammenspiel zwischen den Rauchgasinhaltsstoffen und der Salzlösung zu untersuchen. Für diesen Zweck wurde ein vereinfachter Aufbau mit ausschließlich nur einem Lösungskreislauf vorgesehen, um die physikochemischen Auswirkungen auf die Lösung zu erforschen. Des Weiteren sollen verschiedene Arbeitslösungen, die speziell den Bedingungen bei der Behandlung von Biomasserauchgasen angepasst sind, hinsichtlich ihres Absorptionsverhaltens getestet werden. Dazu wird der Wärme- und Stofftransport in der Wäscherkolonne modelliert und mit Messwerten aus der Versuchsanlage verglichen.

Aus der thermodynamischen Verlustanalyse, der Lösungsmittelsuche und den experimentellen Untersuchungen soll ein Anlagenkonzept entwickelt und vorgestellt werden, das für die Nutzung belasteter Rauchgasströme geeignet ist. Die Anwendbarkeit dieses Anlagenkonzepts für verschiedene Anwendungen wird abschließend aus betriebswirtschaftlicher Sicht diskutiert. Es werden für die jeweiligen Einsatzfälle die einzelnen Komponenten berechnet. Daraus werden die entstehenden Kosten abgeschätzt und für eine Wirtschaftlichkeitsbetrachtung genutzt.

2 Energetische und exergetische Analyse eines offenen Absorptionskreisprozesses am Beispiel der Hochtemperaturbrennwerttechnik-Pilotanlage im HKW Buch

Eine energetische und exergetische Bilanzierung des offenen Absorptionskreisprozesses ist zwingend notwendig, um für den bisher verwendeten Verfahrensentwurf der HTBWT thermodynamische Verlustquellen aufzudecken und den Prozess mit Hilfe der Zielgröße Exergie zu verbessern. Vordergründig geht es um eine thermodynamische Bewertung des bisherigen Verfahrens. Deshalb wird im anschließenden Kapitel die Pilotanlage energetisch und exergetisch bilanziert und mit Messdaten der Pilotanlage im Heizkraftwerk Berlin-Buch verglichen. Dazu werden energetische und exergetische Kenngrößen u.a. aus der Wärmetransformation eingeführt und zusätzlich neue definiert, um mit deren Hilfe den Prozess hinsichtlich der Effektivität beurteilen zu können.

Ziel der Berechnungen sollen die notwendigen Lösungskonzentrationen und die Massen- und Enthalpieströme sein, die als Aufwand investiert werden müssen. Es sollen der energetische beziehungsweise exergetische Nutzen und der Aufwand der Anlage ermittelt werden. Besonders interessant sind dabei die von Lösungswärmeübertrager und Kondensator auskoppelten Nutzwärmeströme sowie die Parameter, wie Druck und Temperatur und der Enthalpiestrom der eingesetzten Desorptionswärme.

2.1 Prozessbeschreibung der HTBWT-Pilotanlage im HKW Buch

Zuerst erfolgt anhand des Stoffstromschaubilds in Abbildung 8 eine ausführliche Beschreibung der Wirkmechanismen des HTBWT-Prozesses. Für jeden Zustandspunkt, der sich durch Temperatur, Konzentration und Druck kennzeichnet, wurden Zahlen vergeben, die im weiteren Text verwendet werden.

Der für das HTBWT-Verfahren bestimmende physikalische Vorgang ist die Absorption. In dem adiabatisch betriebenen Absorber findet neben dem Stoffübertragungsprozess in der Füllkörperschicht ein Wärmetransport vom Rauchgas an die Lösung statt, indem dessen sensibler und latenter Wärmestrom an die Lösung übertragen wird. Im Prozess nimmt das Arbeitsmedium den Rauchgasenthalpiestrom auf. Hinsichtlich der Absorptionstemperatur des dampfförmig vorliegenden Wassers stellt sich in Abhängigkeit von Konzentration und Temperatur der eingesetzten Salzlösung und der des Rauchgases ein Gleichgewichtszustand ein, welcher in Punkt 2 und Punkt 13 durch die Lösungskonzentration, die Rauchgastemperatur, -feuchte und -menge sowie durch den Lösungsmassenstrom und dessen Eintrittstemperatur bestimmt wird.

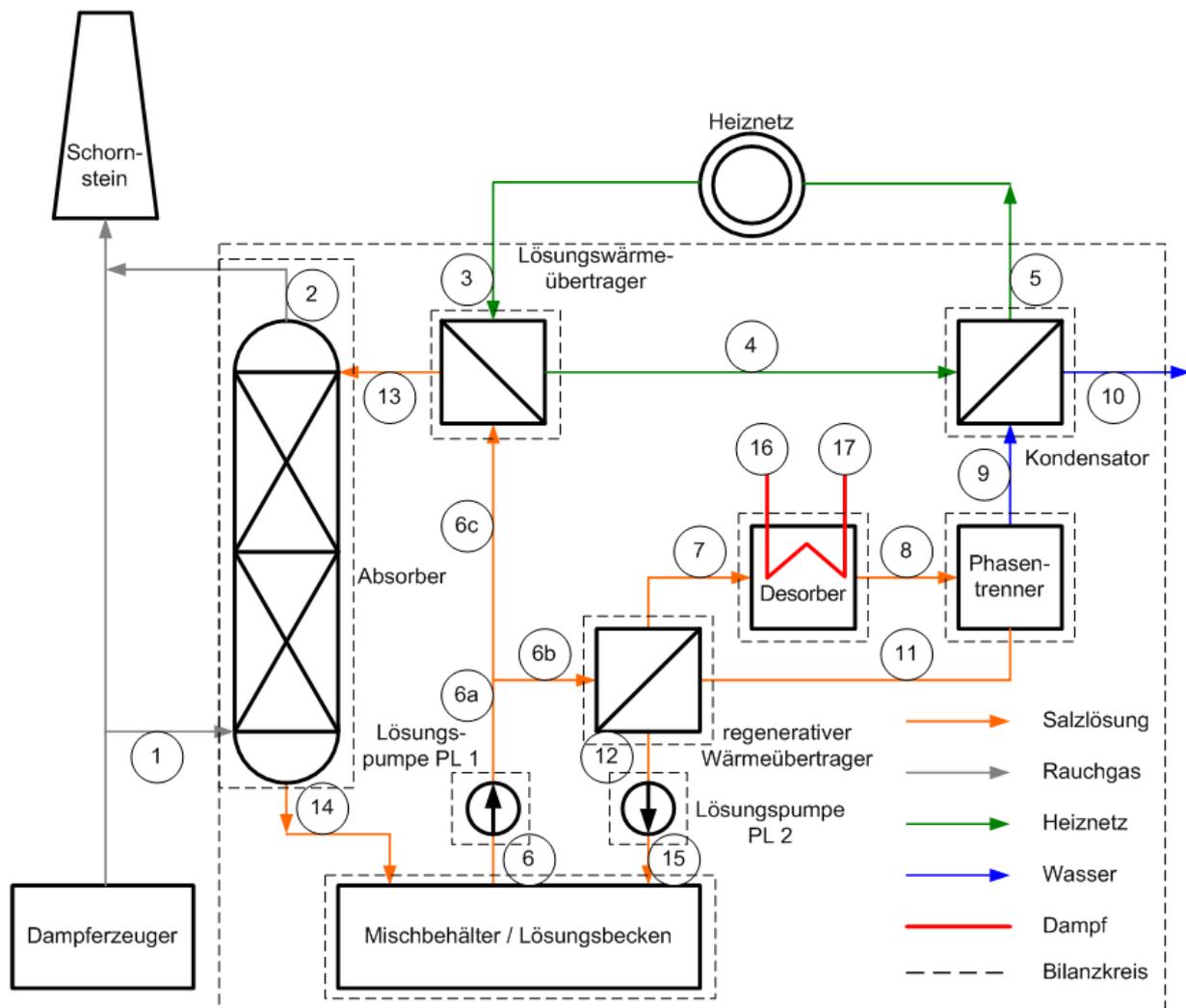


Abbildung 8: Stoffstromschaubild mit den dazugehörigen Bilanzkreisen

Die Wasserdampfaufnahme der Lösung führt zu einer Absenkung der Salzkonzentration (Punkt 14) in der Lösung bzw. zu einer Erhöhung der Wasserkonzentration. Dadurch ergibt sich für diesen Absorptionsprozess eine Konzentrationsdifferenz zwischen Zustandspunkt 13 und 14. Die Lösung im Absorbereintritt wird als Mischlösung bezeichnet, da diese aus dem Mischbehälter stammt, in dem unterschiedlich konzentrierte Lösungen vermischt vorliegen. Am Ende der Absorption (14) ist die Lösung reich an Wasser und wird durch die Aufkonzentrierung mit Wasser als reiche Lösung benannt.

Nach der Absorption gelangt die reiche Lösung wieder in den Mischbehälter oder auch in das Lösungsbecken, in welchem sich die Mischkonzentration (6) aus den Lösungszuläufen (14 und 15) einstellt. Anschließend wird ein kontinuierlicher Lösungsstrom (6) mittels der Tauchpumpe PL1 entnommen und auf zwei Lösungskreisläufe verteilt, den Desorptionskreislauf (6b) und den vorher beschriebenen Absorptionskreislauf (6c). Der größere Volumenstrom mit circa 80 Prozent führt über den Lösungswärmeübertrager (LWÜ).

Dort wird der durch die Stoff- und Wärmeübertragungsvorgänge im Absorber aufgenommene Rauchgasenthalpiestrom an ein Medium (3) zu Heizzwecken abgegeben. Danach fließt die abgekühlte Mischlösung wieder in den Absorber (13). Damit ist der erste von zwei charakteristischen Kreisläufen geschlossen.

Der zweite Kreislauf wird im Weiteren als Desorptionskreislauf bezeichnet und beginnt im Mischbehälter. Hier wird ein Teil der Mischlösung (6b), ungefähr 20 Prozent, nach dem Pumpvorgang über einen regenerativen Wärmeübertrager geleitet. Er dient zur internen Wärmeverschiebung innerhalb des Prozesses.

Nach dem regenerativen Wärmeübertrager (RWÜ) wird die erwärmte Lösung in den Desorber gefördert (7). Dort wird diese durch Sattedampf (16) auf den Siedepunkt (der armen Lösung) gebracht und die absorbierte Wasserdampfmenge in Form von Wasserdampf aus der Lösung ausgekocht. Danach werden der ausgetriebene Wasserdampf und die parallel flüssig vorliegende wasserarme Lösung in einen Phasentrenner geführt (8), welcher die beiden Ströme voneinander trennt. Der Wasserdampf (9) wird nachfolgend im Kondensator unter Abgabe der Phasenumwandlungsenthalpie an das Kühlmedium (4) bei Umgebungsdruck von einem bar verflüssigt. Die arme Lösung wird durch die Lösungspumpe PL2 aus dem Phasentrenner angesaugt und läuft im Gegenstrom als Wärmequelle (11) in den regenerativen Wärmeübertrager. Sie dient somit zum Vorheizen der wasserreichen Lösung (6b) aus dem Mischbehälter. Nach der Wärmeabgabe fließt die arme Lösung in das Lösungsbecken (15). Damit ist der zweite Kreislauf geschlossen. Aufgrund des geringeren Wärmekapazitätsstromes durch den Wasserverlust kann die Vorheizung der wasserreichen Lösung nicht bis auf das Verdampfungstemperaturniveau der armen Lösung erfolgen. Diese Differenz muss zusätzlich im Desorber aufgebracht werden.

Zum Schluss ergibt sich aus den Mischbehälterzuflüssen des Absorptions- und Desorptionskreislaufes die bereits erwähnte Mischkonzentration (6). Vereinfacht beschrieben, werden im Absorptionskreislauf der thermische Rauchgasenthalpiestrom und die Absorptionswärme des Wasserdampfes von der Lösung aufgenommen sowie im Desorptionskreislauf die zum Austreiben notwendige Desorptionswärme eingesetzt. Im Kondensator wird diese in Form von Kondensationenthalpie zurückerhalten.

2.2 Randbedingungen der Bilanzierung

In Abhängigkeit der angenommenen Anwendungsfälle mit ihren spezifischen Randbedingungen bilden die Massen- und Energiebilanzen die Grundlage für die anschließende energetische und exergetische Bewertung bzw. Erstellung von Kennzahlen wie Wirkungs-, Nutzungsgrade und Wärmeverhältnisse. Damit soll eingeschätzt werden, unter welchen gegebenen und damit invariablen Bedingungen und bei welchen beeinflussbaren Größen eine effiziente Betriebsweise erreicht werden kann.

Für die nachfolgenden Modellberechnungen wird die jeweils notwendige Arbeit der Pumpen aus dem Druckverlust ermittelt. Der Druckverlust wird hierzu aus den Werten der Pilotanlage abgeschätzt. Die Wärmeverluste an die Umgebung, die bezogen auf die zu erwartende Nutzwär-

me unter fünf Prozent liegen und somit vernachlässigbar gering sind, werden nicht berücksichtigt. Des Weiteren soll auf die Dimensionierung der Apparate nicht näher eingegangen werden, da dies für eine thermodynamische Bilanzierung nicht notwendig ist. Die Basis der rein energetischen Bilanzierung bilden die unabhängigen Zustands- und Prozessgrößen, die über die vom Kraftwerksprozess bereitgestellten Parameter definiert sind. Diese Parameter, die vom Kraftwerk vorgegeben werden, sind unten stehend aufgeführt.

Folgende Randbedingungen ergeben sich kraftwerksseitig:

- Rauchgastemperatur Zustandspunkt 1
- Rauchgasfeuchte Zustandspunkt 1
- Rücklauftemperatur Kühlmedium Zustandspunkt 4

Für die Pilotanlage im Heizkraftwerk Buch, das in Gegendruckfahrweise als rein wärmegeführt betrieben wird, hat sich das vorhandene Fernwärmenetz aufgrund der niedrigen Rücklauftemperaturen von durchschnittlich 58 °C und des ausreichend vorhandenen Wärmebedarfs als günstigste Variante erwiesen. Hierbei wird die aus dem Rauchgas zurückgewonnene Wärme in den Fernwärmerücklauf eingekoppelt. In diesem Anwendungsfall ergibt sich ein höherer Brennstoffausnutzungsgrad und somit eine Brennstoffersparnis. Das Intervall der Rücklauftemperatur liegt zwischen 55 und 75 °C. Andere Anlagentypen, zum Beispiel Entnahme-Kondensationsanlagen, wo das Speisewasser als Wärmesenke in Betracht kommt, das je nach Jahreszeit zwischen 25 und 40 °C vorliegt, sowie weitere Anwendungsbeispiele werden im Kapitel zur Wirtschaftlichkeit betrachtet.

Neben den fixen Größen gibt es noch eine Reihe von frei wählbaren Prozessparametern. Anlagengröße, Effektivität des Prozesses und die Investitionskosten werden maßgeblich durch die Wahl des Lösungsmittels bestimmt. In der Simulationsrechnung sowie in der Pilotanlage wurde Calciumnitrat-Wasser eingesetzt, wobei Wasser das Arbeitsmittel und Calciumnitratlösung das Lösungsmittel darstellt.

Nach der Wahl des Stoffsystems muss die Festlegung der Arbeitskonzentration der Salzlösung erfolgen. Wichtig ist die Auswahl der Konzentration der armen Lösung im Desorber. Hierbei sind die Stoffeigenschaften, wie Kristallisationsgrenze und Siedetemperatur, zu berücksichtigen.

Damit und durch Kenntnis der Lösungskonzentration und der Rauchgasaustrittstemperatur sowie mit Festlegung der Grädigkeiten für den Wärmeübertragungsprozess kann die absorbierte Wasserdampfmenge und somit der gewonnene Latentwärmestrom des Absorbers bestimmt werden. Die adiabate Betriebsweise des Absorbers hat zur Folge, dass die Summe aus beiden Wärmeströmen direkt von der Arbeitslösung aufgenommen wird. Durch Variation der Rauchgasmenge kann die Wärmeleistung der Anlage noch an den Nutzwärmebedarf angepasst werden.

Der Heiznetzmassenstrom ist ebenfalls eine frei wählbare Größe, solange der Anteil der zurückgewonnenen Wärme klein gegenüber der Gesamtwärmeleistung des Kraftwerkes ist. Bei Zunahme dieses Verhältnisses kann es zur Einschränkung des Massenstromes kommen. Es muss immer gewährleistet sein, dass der Volumenstrom die erzeugte Nutzwärme im Kondensator und im Lösungswärmeübertrager abführen kann.

Folgende Parameter sind frei wählbar:

- Konzentration der Lösung
 - Absorptionsprozess
 - Desorptionsprozess
- Heiznetzvolumenstrom

2.2.1 Absorptionsmittel Calciumnitrat

In Abbildung 9 ist für das Stoffsystem Calciumnitrat-Wasser das Arbeitsdiagramm dargestellt. Es wurde mit experimentellen Daten gezeichnet [EWI27; TIM60].

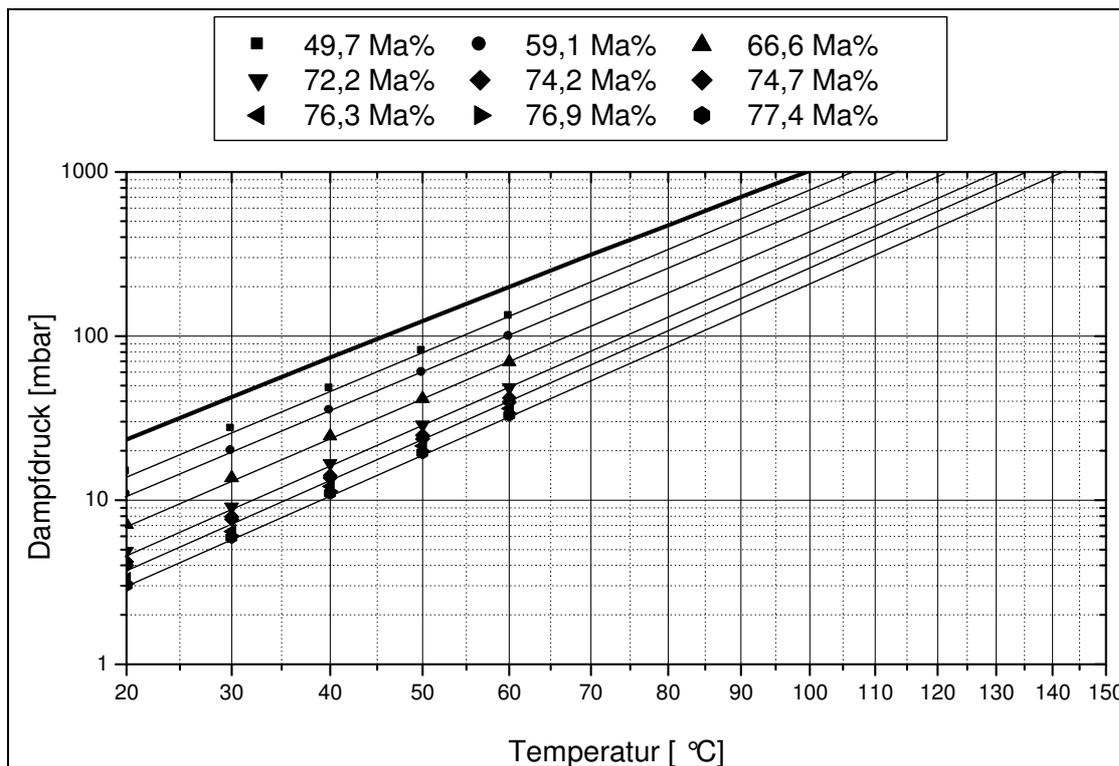


Abbildung 9: $\log(p) - 1/T$ Diagramm für wässrige Calciumnitratlösung [EWI27; TIM60]

Das Lösungsverhalten von Wasser in Calciumnitrat ist exotherm, so dass die Dampfdruckkurven mit sinkendem Wasseranteil steiler werden. Die Anziehungskräfte zwischen unterschiedlichen

Molekülen im Gemisch sind stärker als die zwischen gleichartigen. Deshalb steigen die Temperaturen bei adiabater Mischung [STE88].

Der Realanteil der Mischungsenthalpie für die verdünnte Lösung ist in der Berechnung der spezifischen Enthalpie berücksichtigt worden. Dabei wurde auf eine Stoffdatenprogrammierung zurückgegriffen [OAK00, STE06].

Als Grenzkonzentration ist die Kristallisationsgrenze bei der vorliegenden Lösungstemperatur zu beachten. Diese sollte im Anlagenbetrieb an keinem Ort erreicht werden, da bei Unterschreitung dieser Temperatur eine spontane Kristallisation den kontinuierlichen Prozess verhindert. Deshalb werden für die Berechnungen die Arbeitskonzentrationen für die arme und reiche Lösung so gewählt, dass eine Sicherheit von mindestens fünf Ma-% zum Kristallisationspunkt besteht. Die Konzentration der armen Lösung kann maximal bei 78 Ma-% liegen, so dass die Konzentration der armen Lösung mit 73 Ma-% festzulegen ist.

2.3 Thermodynamische Bilanzierung des HTBWT-Prozesses

Die Auswertung erfordert die Übereinstimmung von Variablen und Anzahl an Gleichungen, die hauptsächlich aus den Energie- und Massenbilanzen der zu bildenden Bilanzkreise, neben sonstigen thermodynamischen Beziehungen, generiert werden müssen. Rein formal betrachtet handelt es sich um ein gekoppeltes Gleichungssystem, das eine eindeutige Lösung besitzt, aber nicht analytisch auflösbar ist und somit eine iterative Berechnung erfordert. Stoffsystem und Grädigkeiten für die Stoff- und Wärmeübertragungsprozesse werden in dieser Betrachtung nicht variiert.

Eine wichtige Bemerkung zu den energetischen Gleichungsansätzen sei den Bilanzkreisauflösungen vorangestellt. Im Verlauf einer Vorausberechnung des Prozesses ergeben sich als Unbekannte einige Temperaturen, die ermittelt werden sollen. Da für die Berechnung spezifische Enthalpien verwendet wurden, sind die Temperaturen über eine Zielwertsuche ermittelt worden. Aufgrund des übersichtlichen Verfahrensaufbaues wurden die Bilanzgrenzen einhergehend mit den Systemgrenzen der Bauteile festgelegt, weil es nur innerhalb dieser Apparate zu einem Stoffaustausch bzw. Energietransfer kommt. In Abbildung 8 sind alle Apparate und der Gesamtbilanzkreis des Systems gezeichnet worden.

Die für die Berechnung der Massen-, Energie- und Exergiebilanz notwendigen Stoffdaten für Rauchgas und Wasser wurden einem kommerziellen Programm von Kretzschmar [KRE06] entnommen. Deshalb werden diese im Anhang auch nicht speziell aufgeführt.

2.3.1 Massen- und Komponentenbilanzen

Voraussetzung für die Energiebilanz bilden die Massen- und Komponentenbilanzen. Deshalb wurden zuerst die Gesamtmassenbilanz in Gleichung (4) und anschließend die Bilanzen für die einzelnen Apparate aufgestellt.

$$\dot{m}_1 + \dot{m}_3 + \dot{m}_{16} = \dot{m}_2 + \dot{m}_5 + \dot{m}_{17} + \dot{m}_{10} \quad (4)$$

Interessant sind die Massen- und Komponentenbilanzen nur für die Apparate, in denen neben Wärmeübertragungs- auch Stoffübertragungsprozesse stattfinden. Daher sollen nur diese Bilanzen für den Absorber und Desorber aufgeführt werden. Für die anderen Apparate sind die jeweils ein- und austretenden Massenströme identisch. Die Massenbilanz um den Absorber ist in Gleichung (5) dargestellt.

$$\dot{m}_1 - \dot{m}_2 = \dot{m}_{14} - \dot{m}_{13} \quad (5)$$

Die Komponentenbilanz um den Absorber lautet.

$$(\tilde{x}_{1H_2O} - \tilde{x}_{2H_2O}) \cdot \left[\frac{1}{1 + \tilde{x}_{1H_2O}} \right] \cdot \dot{m}_1 = (1 - \xi_{14}) \cdot \dot{m}_{14} - (1 - \xi_{13}) \cdot \dot{m}_{13} \quad (6)$$

Für den Desorber sind die Massen- und Komponentenbilanz in Gleichung (7) und (8) aufgeführt.

$$\dot{m}_7 = \dot{m}_{8Lsg.} + \dot{m}_{8Wasserdampf.} \quad (7)$$

$$(1 - \xi_7) \cdot \dot{m}_7 = (1 - \xi_8) \cdot \dot{m}_{8Lsg.} + \dot{m}_{8Wasserdampf.} \quad (8)$$

2.3.2 Energiebilanzen

Nachfolgend sind die Energiebilanzen des Gesamtsystems und der einzelnen Apparate beschrieben. Zu Beginn ist die Gesamtenergiebilanz in Gleichung (9) dargestellt. Hier muss der aus dem Kondensator aufgrund der offenen Betriebsweise austretende Enthalpiestrom berücksichtigt werden, der die Bilanzgrenze verlässt.

$$\dot{H}_1 + \dot{H}_3 + \dot{H}_{16} + P_{el\,PL1} + P_{el\,PL2} = \dot{H}_2 + \dot{H}_5 + \dot{H}_{17} + \dot{H}_{10} \quad (9)$$

Der dem Prozess zugeführte Rauchgasenthalpiestrom im Absorber besteht aus einem thermischen und latenten Anteil, der sich wie folgt mit Gleichung (10) berechnen lässt. Die Enthalpien beziehen sich auf trockene Luft, so dass aus dem feuchten Rauchgasmassenstrom der Wasseranteil zu berücksichtigen ist. Für die Berechnungen sind die Werte für unterschiedliche Temperaturen, Feuchtebeladungen sowie für den trockenen Rauchgasmassenstrom verwendet worden.

$$\begin{aligned} \dot{m}_{RG-trocken} \cdot h_1(T_1, p, \tilde{x}_{1H_2O}) + \dot{m}_{13} \cdot h_{13}(T_{13}, \xi_{13}, p_{13}) &= \dot{m}_{RG-trocken} \cdot h_2(T_2, p, \tilde{x}_{2H_2O}) + \dot{m}_{14} \cdot h_{14}(T_{14}, \xi_{14}, p_{14}) \\ \dot{H}_1 + \dot{H}_{13} &= \dot{H}_2 + \dot{H}_{14} \end{aligned} \quad (10)$$

Die Masse des absorbierten Wasserdampfes ergibt sich aus der Partialdruckdifferenz zwischen Rauchgasein- und Rauchgasaustritt. Der Partialdruck am Austritt wird unter der Annahme, dass der Gleichgewichtszustand erreicht wird, durch die Rauchgasaustrittstemperatur und die Lösungskonzentration im Punkt 13 bestimmt.

Für den Desorber ergibt sich folgende Bilanz aus Gleichung (11), die sich in zwei Terme aufspaltet. Die reiche Lösung muss zuerst von der Regeneratortemperatur bis auf Siedetem-

peratur erhitzt werden. Anschließend wird soviel Wasser aus der Lösung verdampft, bis sich die gewünschte Siedetemperatur der armen Lösung einstellt und damit die Konzentration erreicht wird.

$$\begin{aligned} \dot{m}_7 \cdot h_7(T_7, \xi_7, p_7) + \dot{m}_{16} \cdot h_{16}(T_{16}, p_{16}) &= \dot{m}_{11} \cdot h_{11}(T_{11}, \xi_{11}, p_{11}) + \dot{m}_9 \cdot h_9(T_9, p_9) + \dot{m}_{17} \cdot h_{17}(T_{17}, p_{17}) \\ \dot{H}_7 + \dot{H}_{16} &= \dot{H}_8 + \dot{H}_9 + \dot{H}_{17} \end{aligned} \quad (11)$$

Die Auskopplung der Nutzwärme erfolgt durch den Kondensator und Lösungswärmeübertrager. Der direkt aus dem Rauchgas entzogene fühlbare Wärmestrom sowie die bei der Kondensation frei werdende Lösungswärme werden im Lösungswärmeübertrager ausgekoppelt. Im Lösungswärmeübertrager wird die erwärmte Lösung vom Heiznetzrücklauf abgekühlt. In der Berechnung beträgt der Heiznetzdruck im Rücklauf konstant 3 bar.

$$\begin{aligned} \dot{m}_{6c} \cdot h_{6c}(T_{6c}, \xi_{6c}, p_{6c}) + \dot{m}_3 \cdot h_3(T_3, p_3) &= \dot{m}_{13} \cdot h_{13}(T_{13}, \xi_{13}, p_{13}) + \dot{m}_4 \cdot h_4(T_4, p_4) \\ \dot{H}_{6c} + \dot{H}_3 &= \dot{H}_{13} + \dot{H}_4 \end{aligned} \quad (12)$$

Die prozessbedingte Förderung der Lösung aus dem Mischbehälter in den Absorptions- und Desorptionskreislauf wird durch eine Flüssigkeitspumpe PL1 realisiert. Die notwendige Arbeit der Pumpe wird aus Gleichung (13) berechnet. Die für die exergetische Bilanzierung erforderliche elektrische Leistung wurde aus der induzierten Leistung und dem Wirkungsgrad der Pumpe errechnet. Dieser Wert wurde mit 0,72 festgelegt. Für die Druckdifferenz wurde 1 bar angenommen.

$$\begin{aligned} W_{PL1} &= \frac{\dot{m}_6}{\rho_6(T_6, \xi_6)} \cdot \Delta p_V \\ P_{el PL1} &= \frac{W_{PL1}}{\eta_{PL}} \end{aligned} \quad (13)$$

Mittels Kondensator wird der ausgetriebene Wasserdampf verflüssigt und die Kondensationenthalpie dem Heiznetz, im Gegensatz zur Absorption aber auf einem höheren Temperaturniveau bis zu 100 °C, bereitgestellt. Die Energiebilanz um den Kondensator ist in Gleichung (14) dargestellt.

$$\begin{aligned} \dot{m}_4 \cdot h_4(T_4, p_4) + \dot{m}_9 \cdot h_9(T_9, p_9) &= \dot{m}_9 \cdot h_{10}(T_{10}, p_{10}) + \dot{m}_5 \cdot h_5(T_5, p_5) \\ \dot{H}_4 + \dot{H}_9 &= \dot{H}_{10} + \dot{H}_5 \end{aligned} \quad (14)$$

Die Vorwärmung der reichen Lösung erfolgt mit der nach der Desorption aufgeheizten armen Lösung. Daraus lässt sich die Temperatur T_8 berechnen. Die Bilanz um den regenerativen Wärmeübertrager lautet:

$$\begin{aligned} \dot{m}_{6b} \cdot h_{6b}(T_{6b}, \xi_{6b}, p_{6b}) + \dot{m}_{11} \cdot h_{11}(T_{11}, \xi_{11}, p_{11}) &= \dot{m}_7 \cdot h_7(T_7, \xi_7, p_7) + \dot{m}_{12} \cdot h_{12}(T_{12}, \xi_{12}, p_{12}) \\ \dot{H}_{6b} + \dot{H}_{11} &= \dot{H}_7 + \dot{H}_{12} \end{aligned} \quad (15)$$

Die Leistungsaufnahme der Lösungspumpe PL2 wird aus der Druckdifferenz und dem zu verdichtenden Volumenstrom nach Gleichung (16) berechnet. Analog zur Pumpe PL1 wird der Gesamtwirkungsgrad mit 0,72 verwendet. Die Druckdifferenz für diesen Kreislauf beträgt 0,5 bar.

$$W_{PL2} = \frac{\dot{m}_{12}}{\rho_{12}(T_{12}, \xi_{12})} \cdot \Delta p_V \quad (16)$$

$$P_{el PL2} = \frac{W_{PL2}}{\eta_{PL}}$$

Die Gesamtenergiebilanz lässt sich somit vereinfacht in Gleichung (17) darstellen.

$$\Delta \dot{H}_{Abs} + \dot{Q}_{Des} + P_{el PL1} + P_{el PL2} = \dot{Q}_{LWÜ} + \dot{Q}_{Kond} + \dot{H}_{10} \quad (17)$$

Tabelle 3: Energieeintritts- und Austrittströme für die einzelnen Apparate und das Gesamtsystem

Bilanzraum	\dot{Q}_{zu}	\dot{Q}_{ab}	$\dot{Q}_{Apparat}$
Absorber	$\dot{H}_1 + \dot{H}_{13}$	$\dot{H}_{14} + \dot{H}_{12}$	$\Delta \dot{H}_{Abs} = \dot{H}_1 - \dot{H}_2$
Lösungswärmeübertrager	$\dot{H}_{6c} + \dot{H}_3$	$\dot{H}_4 + \dot{H}_{13}$	$\dot{Q}_{LWÜ} = \dot{H}_4 + \dot{H}_3$
regenerativer Wärmeübertrager	$\dot{H}_{11} + \dot{H}_{6b}$	$\dot{H}_7 + \dot{H}_{12}$	$\dot{Q}_{RWÜ} = \dot{H}_{11} + \dot{H}_{12}$
Lösungspumpe PL1	$P_{el PL1} + \dot{H}_6$	\dot{H}_{6a}	
Desorber	$\dot{H}_{16} + \dot{H}_7$	$\dot{H}_8 + \dot{H}_{17}$	$\dot{Q}_{Des} = \dot{H}_8 + \dot{H}_7$
Kondensator	$\dot{H}_4 + \dot{H}_9$	$\dot{H}_5 + \dot{H}_{10}$	$\dot{Q}_{Kond} = \dot{H}_{10} + \dot{H}_9$
Lösungspumpe PL2	$P_{el PL2} + \dot{H}_{12}$	\dot{H}_{15}	
Mischbehälter	$\dot{H}_{15} + \dot{H}_{14}$	\dot{H}_6	
Gesamtsystem	$\dot{H}_1 + \dot{H}_3 + \dot{H}_{16} + P_{el PL1} + P_{el PL2}$	$\dot{H}_2 + \dot{H}_5 + \dot{H}_{10} + \dot{H}_{17}$	

Der Vergleich der theoretischen Bilanzierung mit den realen Daten aus der Pilotanlage erfolgt im weiteren Verlauf dieses Kapitels. Dazu werden mit den gemessenen Werten nach obigen Gleichungen die verschiedenen Wärmeströme der einzelnen Apparate berechnet. Bei der Aufstellung der Energiebilanzen aus den experimentellen Werten ergibt sich ein Wärmeverlustterm, der in Gleichung (18) mit berücksichtigt wurde.

$$\dot{H}_{Abs} + \dot{Q}_{Des} + P_{el PL1} + P_{el PL2} = \dot{Q}_{LWÜ} + \dot{Q}_{Kond} + \dot{H}_{10} + \dot{Q}_V \quad (18)$$

Als Überblick sind in Tabelle 3 die Energiebilanzen aufgeführt.

2.3.3 Exergiebilanzen

Ausgehend vom 1. Hauptsatz der Thermodynamik lässt sich mit Hilfe des 2. Hauptsatzes der Thermodynamik die spezifische Exergie folgendermaßen darstellen.

$$e = h - h_U - T_U \cdot (s - s_U) \quad (19)$$

Die Exergie ist Energie, die sich unter Mitwirkung einer vorgegebenen Umgebung in jede andere Energieform umwandeln lässt. Zur Berechnung der Exergien thermischer Energien benötigt man neben der Enthalpie, die Entropie und die Verwendung eines Referenzzustands „Umgebung“ [BAE88].

Definition der Umgebung

Wie aus Gleichung (19) ersichtlich, kommt es für eine korrekte Berechnung der spezifischen Exergie auf eine saubere Definition des Umgebungszustands an, der für die drei am Prozess beteiligten Medien festgelegt werden muss.

Für Rauchgas wird Luft mit einer Temperatur und einer relativen Feuchte als Umgebungsstoff definiert, für das Heiznetz bzw. Heizedampf Wasser und für den offenen Absorptionskreisprozess Calciumnitratlösung. Die chemische Exergie wird bei der Berechnung der Exergieströme vernachlässigt, da keine chemischen Reaktionen stattfinden. Für exergetische Berechnungen sind die Umgebungstemperatur $T_U = 293,15 \text{ K}$, der Umgebungsdruck von $p_U = p_0 = 101,325 \text{ kPa}$ und die relative Feuchte von 55% verwendet worden, wie diese im Gebäude der Pilotanlage vorliegen.

Dazu sind zusätzlich für feuchte Luft und Arbeitslösung der Wasserdampfgehalt bzw. die Konzentration festzulegen, da diese auch die Enthalpien und Entropien bestimmen. Als Wasserdampfgehalt wird die relative Feuchte von 55 % bei 20 °C und eine Calciumnitratkonzentration von 45 Ma-% in der Arbeitslösung angenommen. Das ist die Grenzkonzentration, bei der die Lösung bei Umgebungsbedingungen noch flüssig vorliegt [FRA86]. Die Umgebungsenthalpie und -entropie sind in Anhang 5 angegeben. Die Berechnung der Lösungsentropie erfolgte nach dem Stoffdatenprogramm von Steinbrück [STE06].

Exergetische Bilanzierung

Basierend auf der spezifischen Exergie jedes einzelnen Zustandspunkts des Gesamtsystems werden je Apparat zu- und abgeführte Exergieströme ermittelt. Anschließend wird eine Exergiebilanz für jeden Teilprozess aufgestellt. Die dazugehörigen Verlustströme werden nach Gleichung (20) errechnet.

$$\sum_{i=1}^n P_{iel} + \sum_{i=1}^n \dot{E}_{iein} = \sum_{i=1}^n \dot{E}_{iaus} + \sum_{i=1}^n \Delta \dot{E}_{iD} \quad (20)$$

Durch die in der Thermodynamik auftretenden Irreversibilitäten kann die eintretende Exergie nicht vollständig umgesetzt werden. Als weiterer Verluststrom tritt neben den dissipativen Verlusten (E_D) noch ein äußerer Verluststrom (E_L) auf.

$$\dot{E}_{V_{ges}} = \sum_{i=1}^n \Delta \dot{E}_{iD} + \sum_{i=1}^n \Delta \dot{E}_{iL} \quad (21)$$

Tabelle 4: Übersicht der Exergiebilanzen und externen Verluste für alle Apparate

Bilanzraum	Exergiebilanz			Ext. Verlust
	\dot{E}_{ein}	\dot{E}_{aus}	$\Delta \dot{E}_{iD}$	
Absorber	$\dot{E}_1 + \dot{E}_{13}$	$\dot{E}_{14} + \dot{E}_2$	$\dot{E}_1 + \dot{E}_{14} - (\dot{E}_2 + \dot{E}_{13})$	\dot{E}_2
Lösungswärmeübertrager	$\dot{E}_{6c} + \dot{E}_3$	$\dot{E}_4 + \dot{E}_{13}$	$\dot{E}_{6c} + \dot{E}_4 - (\dot{E}_3 + \dot{E}_{13})$	
regenerativer Wärmeübertrager	$\dot{E}_{11} + \dot{E}_{6b}$	$\dot{E}_7 + \dot{E}_{12}$	$\dot{E}_{6b} + \dot{E}_{11} - (\dot{E}_7 + \dot{E}_{12})$	
Lösungspumpe PL1	$P_{elPL1} + \dot{E}_6$	\dot{E}_{6a}	$P_{elPL1} + \dot{E}_6 - \dot{E}_{6a}$	
Desorber	$\dot{E}_7 + \dot{E}_{16}$	$\dot{E}_8 + \dot{E}_{17}$	$\dot{E}_7 + \dot{E}_{16} - (\dot{E}_8 + \dot{E}_{17})$	
Kondensator	$\dot{E}_4 + \dot{E}_9$	$\dot{E}_5 + \dot{E}_{10}$	$\dot{E}_4 + \dot{E}_9 - (\dot{E}_5 + \dot{E}_{10})$	\dot{E}_{10}
Lösungspumpe PL2	$P_{elPL2} + \dot{E}_{12}$	\dot{E}_{15}	$P_{elPL2} + \dot{E}_{12} - \dot{E}_{15}$	
Mischbehälter	$\dot{E}_{12} + \dot{E}_{15}$	\dot{E}_6	$\dot{E}_{12} + \dot{E}_{15} - \dot{E}_6$	
Gesamtsystem	$P_{elPL1} + P_{elPL2} + \dot{E}_1 + \dot{E}_{16} + \dot{E}_3$	$\dot{E}_5 + \dot{E}_2 + \dot{E}_{10} + \dot{E}_{17}$	$P_{elPL1} + P_{elPL2} + \dot{E}_3 + \dot{E}_1 + \dot{E}_{16} - (\dot{E}_5 + \dot{E}_{10} + \dot{E}_{17})$	$\dot{E}_2 + \dot{E}_{10}$

Der dissipative Exergieverlust beschreibt die durch Irreversibilitäten im Apparat erzeugte Entropiezunahme und kann auch als innerer Exergieverlust bezeichnet werden. Der äußere Exergieverlust kennzeichnet die ungenutzte Exergieabgabe an die Umgebung. In Tabelle 4 sind die Eintritt- und Austrittsexergieströme sowie die inneren und der zusätzlich ausgewiesene äußere bzw. externe Verlust aufgeführt. Die äußeren Verluste des Absorbers und des Kondensators entstehen, weil die Rauchgas- und Kondensatoraustrittsexergien nicht weiter genutzt werden können und so ungenutzt an die Umgebung verlorengehen.

2.3.4 Kennzahlen zur Beurteilung des Prozesses

Für die Beurteilung des offenen Absorptionskreisprozesses lassen sich stoffliche, energetische und exergetische Kennzahlen verwenden, die sich aus der Massen-, Komponenten-, Energie- und Exergiebilanz ableiten.

Aufgrund der komplexen Zusammenhänge sind einige Beurteilungskennwerte irreführend, da sie nicht zwangsläufig mit einer Maximierung der Wärmerückgewinnung aus dem Rauchgas ein-

hergehen. Deshalb werden spezielle energetische Kennzahlen definiert, die auch Aussagekraft hinsichtlich der Effektivität des Gesamtprozesses besitzen. In dieser Arbeit werden energetische Größen zur Bewertung der Energieumwandlungsprozesse genutzt, da diese in der Energiewirtschaft verwendet werden. Die exergetische Bewertung hingegen wird hierbei zur Verlustanalyse herangezogen.

Stoffliche Kenngrößen

Als Kenngröße zur Bewertung von Investitions- und Betriebskosten dient der spezifische Lösungsumlauf, der das Verhältnis des Massenstromes an reicher Lösung zu dem im Desorber ausgetriebenen Dampfmassenstrom bzw. zu dem im Absorber aufgenommenen Wasserdampfstrom bezeichnet. Zu beachten ist, dass hohe Lösungsumläufe hohe Volumenströme ergeben, die es aufgrund von Pumpenarbeit und großen Apparateinhalten generell zu vermeiden gilt. Für den adiabaten Absorber ergibt sich der Lösungsumlauf f_1 aus der Energiebilanz. Daher ist dieser bei der Absorption, aufgrund des aus dem Rauchgas aufzunehmenden Enthalpiestromes, wesentlich höher [HEB03]. Dabei bestimmt dieser Lösungsumlauf maßgeblich den aus dem Rauchgas entzogenen Wärmestrom.

$$f_1 = \frac{\dot{m}_{14}}{\dot{m}_{10}} = \frac{1 - \xi_{13}}{\xi_{13} - \xi_{14}} \quad (22)$$

Der Lösungsumlauf f_2 ergibt sich aus der Massen- und Komponentenbilanz um den Desorber. Die Konzentrationsdifferenz zwischen armer und reicher Lösung wird als Entgasungsbreite bezeichnet. Die Konzentration der armen und reichen Lösung wird durch die Löslichkeitseigenschaften sowie durch das Temperaturniveau der zur Verfügung stehenden Desorptionswärmequelle bestimmt.

$$f_2 = \frac{\dot{m}_7}{\dot{m}_{10}} = \frac{1 - \xi_7}{\xi_8 - \xi_7} \quad (23)$$

Bei einer sehr geringen Entgasungsbreite im Desorber sind erhebliche Massenströme der armen und reichen Lösung notwendig, um den entsprechenden Wasseranteil zu verdampfen. Dadurch ergibt sich zwangsläufig eine hohe Leistung des regenerativen Wärmeübertragers und der Lösungspumpe PL2, was hohe Investitions- und Betriebsaufwendungen bedeutet.

Energetische Kenngrößen

Grundlage für die Herleitung dimensionsloser energetischer Bewertungsgrößen kann nur die Gesamtenergiebilanz aus Gleichung (17) bilden, da eine energetische Bewertung einzelner Apparate aufgrund des Energieerhaltungssatzes zu wenig Aussagekraft besitzt. Durch Umstellung dieser Gleichung, in der im Nenner der Aufwand und im Zähler der Nutzen enthalten ist, erhält man Gleichung (24), die als Ausgangspunkt für die Ableitung der nachfolgenden Kennzahlen dient.

$$\frac{\dot{Q}_{LW\ddot{U}} + \dot{Q}_{Kond} + \dot{H}_{10}}{\dot{H}_{Abs} + \dot{Q}_{Des} + P_{el\ PL1} + P_{el\ PL2}} = 1 \quad (24)$$

Um die Effektivität der Rauchgasabwärmenutzung beurteilen zu können, kann das Verhältnis von Nutzen und Aufwand verwendet werden. Der thermodynamische Nutzen des Prozesses besteht aus der Auskopplung der Wärme am Lösungswärmeübertrager (Gleichung (12)) und am Kondensator (Gleichung (14)). Der sehr geringe Enthalpiestrom des Kondensats kann aufgrund des niedrigen Nutztemperaturniveaus nicht weiter verwendet werden und wird daher für die Berechnung der Kennzahlen vernachlässigt. Der Aufwand besteht in der eingesetzten Wärme im Desorber, in den Pumpenleistungen sowie in dem genutzten Rauchgasenthalpiestrom. Somit ergibt sich Gleichung (25) und man erhält einen thermischen Wirkungsgrad, der im weiteren Verlauf auch als Abwärmenutzungsgrad η bezeichnet wird.

$$\eta = \frac{\dot{Q}_{LW\ddot{U}} + \dot{Q}_{Kond}}{\dot{H}_1 + \dot{Q}_{Des} + P_{el\ PL1} + P_{el\ PL2}} \quad (25)$$

Bei der Auskopplung der kompletten Rauchgasenthalpie aus dem offenen Absorptionsprozess ist dieser Wirkungsgrad eins. Im realen Prozess geht im Absorber aufgrund von Triebkräften, wie der Temperatur- und Partialdruckdifferenzen zwischen Rauchgas und Lösung ein ungenutzter Rauchgasenthalpiestrom an die Umgebung verloren.

Infolge der Abwärmenutzung kann im Gegensatz dazu, der im Absorber übertragene Enthalpiestrom für die Betrachtung des offenen Absorptionskreisprozesses grundsätzlich nicht als Aufwand angesehen werden, da dieser in Form von „Abfallwärme“ dem Verfahren dient. Daher muss dieser Wärmestrom bei genauerer Beurteilung des Absorptionskreisprozesses eliminiert werden. Der aus dem Kondensator austretende Enthalpiestrom wird aufgrund des sehr geringen Wärmeinhaltes vernachlässigt.

Der Zahlenwert dieser Bewertungsgröße liegt über eins. Somit ergibt sich das Wärmeverhältnis φ nach Gleichung (26).

$$\varphi_1 = \frac{\dot{Q}_{LW\ddot{U}} + \dot{Q}_{Kond}}{\dot{Q}_{Des} + P_{el\ PL1} + P_{el\ PL2}} \quad (26)$$

Die Verwendung des Wärmeverhältnisses als Bewertungsgröße kann bei unterschiedlichen Abgasfeuchten und Rücklauftemperaturen nicht herangezogen werden, weil nur die Desorberwärme als Aufwand betrachtet wird. Daher kommt bei veränderbaren äußeren Parametern der energetische Wirkungsgrad bzw. Abwärmenutzungsgrad als maßgebliche Kennzahl für die Intensität der Rauchgaswärmerückgewinnung in Betracht.

Für eine Bewertung des offenen Absorptionskreisprozesses ist das Wärmeverhältnis relevant und wird für die Effektivität des Absorptionsprozesses herangezogen. Zu beachten ist, dass in Gleichung (26) unterschiedliche Arten von Energien rechnerisch zusammengefasst worden sind.

Folgerichtig kann für die benötigten elektrischen Leistungen der Pumpen der Wirkungsgrad zur Bereitstellung der Elektroenergie, wie in Formel (27) aufgeführt, berücksichtigt werden.

$$\varphi_2 = \frac{\dot{Q}_{LW\ddot{U}} + \dot{Q}_{Kond}}{\dot{Q}_{Des} + \sum \frac{P_{iel}}{\eta_{elKW}}} \quad (27)$$

Wie oben erwähnt, kann bei einer möglichen Nutzung von Rauchgasabwärme als Antrieb für die Desorption, wie es bei der Abwärmenutzung von BHKW's praktiziert wird, diese nicht als energetischer Aufwand betrachtet werden. Somit ergibt sich in diesem Fall analog zu Wärmepumpen eine Leistungszahl ε , in der im Nenner nur die elektrischen Leistungen der Pumpen enthalten sind.

$$\varepsilon = \frac{\dot{Q}_{LW\ddot{U}} + \dot{Q}_{Kond}}{\sum_{i=1}^n P_{eli}} \quad (28)$$

Exergetische Kennzahlen

Die bisher beschriebene Methode der Exergieverlustermittlung ist für den hier vorliegenden komplexen Prozess nicht zielführend, da keine Wertigkeit der am Verfahren beteiligten Apparate erfolgte. Mit der Einführung von Teilsystemen, die in diesem Anwendungsfall den Apparategrenzen aus Abbildung 8 entsprechen, ist eine strukturierte Bewertung des Gesamtprozesses möglich. Durch die Kenntnis der einzelnen in den Systemen ein- und austretenden Exergieströme lassen sich Kennzahlen definieren, die für die Bewertung der einzelnen Kreisläufe und des Gesamtprozesses verwendet werden. Der exergetische Wirkungsgrad η der Apparate ergibt sich aus dem Quotienten zwischen der nach dem Apparat noch zur Verfügung stehenden und der dem Apparat zugeführten Exergie bzw. zwischen dem exergetischen Nutzen (E_P) und exergetischen Aufwand (E_F) und ist mit Gleichung (29) definiert [RIE08].

$$\eta = \frac{\dot{E}_P}{\dot{E}_F} \quad (29)$$

Der Verlustgrad ε ist das Komplement des exergetischen Wirkungsgrades und des Exergieverlustes aus Gleichung (20) bezogen auf den exergetischen Aufwand und lässt sich in innere und äußere Verluste aufspalten.

$$\varepsilon = \frac{\dot{E}_D + \dot{E}_L}{\dot{E}_F} = 1 - \eta \quad (30)$$

Für die Bewertung einzelner Teilsysteme innerhalb eines Gesamtsystems müssen die Verlustgrade exergetisch gewichtet werden. Dafür muss der Quotient aus der in das Teilsystem eintretenden

Exergie und der Exergie, die in das übergeordnete Bilanzsystem eintritt, gebildet werden. Der daraus resultierende Wert wird als Wichtungsfaktor bezeichnet und ist in Gleichung (31) definiert.

$$\kappa = \frac{\dot{E}_{iA}}{\dot{E}_{i_{ges}}} \quad (31)$$

Der Verlustbeitrag λ eines Apparates bzw. eines Teilsystems, der in Formel (32) aufgeführt ist, wird durch Multiplikation des Wichtungsfaktors mit dem Verlustgrad berechnet. Dadurch ist es möglich, die Verlustbeiträge der einzelnen Apparate zu addieren, während deren Wirkungsgrade nicht addiert werden können. Die Summe aller Verlustbeiträge ergibt den Gesamtverlustgrad des übergeordneten bzw. des Gesamtsystems [HEB86].

$$\lambda = \kappa \cdot \varepsilon \quad (32)$$

Tabelle 5: Übersicht der Nutz- (E_P), Aufwands- (E_F) und Eintrittsexergieströme (E_{iA}) für alle Apparate und den Gesamtprozess

Bilanzraum	\dot{E}_F	\dot{E}_P	\dot{E}_{iA}
Absorber	\dot{E}_1	$\dot{E}_{14} - \dot{E}_{13}$	\dot{E}_1
Lösungswärmeübertrager	$\dot{E}_{6c} - \dot{E}_{13}$	$\dot{E}_4 - \dot{E}_3$	$\dot{E}_{6c} - \dot{E}_{13}$
regenerativer Wärmeübertrager	$\dot{E}_{11} - \dot{E}_{12}$	$\dot{E}_7 - \dot{E}_{6b}$	$\dot{E}_{11} - \dot{E}_{12}$
Lösungspumpe PL1	P_{elPL1}	$\dot{E}_{6a} - \dot{E}_6$	P_{elPL1}
Desorber	$\dot{E}_{17} - \dot{E}_{16}$	$\dot{E}_8 - \dot{E}_7$	$\dot{E}_{17} - \dot{E}_{16}$
Kondensator	$\dot{E}_5 - \dot{E}_4$	$\dot{E}_{10} - \dot{E}_9$	$\dot{E}_5 - \dot{E}_4$
Lösungspumpe PL2	P_{elPL2}	$\dot{E}_{15} - \dot{E}_{12}$	P_{elPL2}
Mischbehälter	$\dot{E}_{12} + \dot{E}_{14}$	\dot{E}_6	$\dot{E}_{12} + \dot{E}_{14}$
Gesamtsystem	$\dot{E}_1 + \dot{E}_{16} - \dot{E}_{17} + P_{elPL1} + P_{elPL2}$	$\dot{E}_5 - \dot{E}_4$	$\dot{E}_1 + \dot{E}_{16} - \dot{E}_{17} + P_{elPL1} + P_{elPL2}$

Für die Berechnung der exergetischen Kennzahlen wurden zusätzlich die Feedexergie E_F und die Produktexergie E_P definiert. Feedexergie bezeichnet die Exergie, die im System für die Umwandlung zur Verfügung steht, während die Produktexergie den Nutzen darstellt.

In Tabelle 5 sind die als Aufwand (E_F) und Nutzen (E_P) bezeichneten Exergieströme der jeweiligen Apparate und des Gesamtprozesses als Übersicht enthalten. Die Bestimmung des exergetischen Wirkungsgrades des Gesamtprozesses erfolgte mit Gleichung (29). Als Nutzen wird die Erwärmung des Heiznetzes von der Rücklauftemperatur bis auf die Kondensatoraustrittstemperatur definiert, während der Aufwand die Rauchgaseintrittsexergie, die Exergie der Desorberwärme sowie die elektrischen Pumpenleistungen darstellt. Für die Berechnung der zugeführten Exergie im Desorber wurde, wie im realen Prozess, Heißdampf verwendet.

2.3.5 Parameterstudie zur Modellierung

Folgende Eingangsparameter werden als Basisvariante für die Berechnung der einzelnen Zustandspunkte vorgegeben:

Zustandspunkt 1 :	Volumenstrom	5500 m ³ /h
	Temperatur	130 °C
	Rauchgasfeuchte	15 Vol-%
Zustandspunkt 6 :	Ca(NO ₃) ₂ -Konzentration	70 Ma-%
Zustandspunkt 3 :	Heiznetzrücklauftemperatur	60 °C
	Heiznetzvolumenstrom	37 m ³ /h
Zustandspunkt 8 :	Ca(NO ₃) ₂ -Konzentration	73 Ma-%
	Siedetemperatur der Lösung	134 °C
Desorberbeheizung:	Sattdampfdruck	4,0 bar(a)
	Dampftemperatur	143,6 °C

Für die Wärmeübertragungsprozesse im Absorber, Lösungswärmeübertrager und Kondensator sind die Grädigkeiten von zwei Kelvin den Auslegungsdaten entnommen worden. Für den regenerativen Wärmeübertrager beträgt sie fünf Kelvin.

Im Absorber und Desorber wird davon ausgegangen, dass am Kolonnenkopf und Desorberaustritt Gleichgewichtszustände vorliegen, was im realen Prozess nahezu erreicht werden kann. In Anhang 6 sind Temperaturen und Massenströme der einzelnen Zustandspunkte für die Basisvariante in einer Tabelle gegenübergestellt.

Die Desorptionstemperatur ergibt sich aus der Siedetemperatur der armen Lösung bei festgelegter Konzentration und einem Prozessdruck von einem bar. Die Beheizung des Desorbers erfolgt mit Heizdampf aus einer Turbinenanzapfung bei 4 bar, wobei die Überhitzung des Dampfes durch Einspritzung von Speisewasser abgebaut wurde und Sattdampf vorliegt, der bei der Berechnung berücksichtigt wurde.

Rauch- und Heiznetzvolumenstrom werden konstant gehalten und die anderen Einflussgrößen einer Parameterstudie unterzogen. Aus den einzelnen Apparatebilanzen wird deutlich, welche Parameter Einfluss auf die Wärmeleistung des Prozesses haben. Einige Größen sind unmittelbar beeinflussbar, während andere durch die Kraftwerksumgebung vorgegeben sind. Zusätzlich hat die Heiznetzrücklauftemperatur des Fernwärmesystems als Kühlmedium der Arbeitslösung einen entscheidenden Einfluss auf den im Absorber gewonnenen Rauchgasenthalpiestrom. Diese drei Größen sind nicht vom offenen Absorptionkreissprozess beeinflussbar und werden somit als äußere Einflussfaktoren bezeichnet. Hingegen wird die verwendete Arbeitslösung mit den unter-

schiedlichen Lösungskonzentrationen als (prozess)interne Einflussgröße betrachtet. Um einen großen Latentwärmestrom aus dem Rauchgas nutzen zu können, ist die Wahl der Arbeitskonzentrationen besonders wichtig.

Die Festlegung der Arbeitskonzentration für die Absorption und Desorption ist neben stoffspezifischen auch von energetischen Größen abhängig. So soll grundsätzlich eine möglichst hohe Lösungskonzentration im Absorber(eintritt) vorherrschen. Dabei ist zu beachten, dass die maximale Lösungskonzentration für wässrige Calciumnitratlösung für 50 °C bei 77 Ma-% liegt, aber für die Desorption noch eine Konzentrationsdifferenz, die Entgasungsbreite, benötigt wird. Für eine stabile Prozessführung und um auftretende Prozessschwankungen auszugleichen, muss aus Sicherheitsgründen die arme Lösung auf 73 Ma-% Calciumnitrat festgelegt werden. Des Weiteren wird die Konzentration der armen Lösung so eingestellt, dass durch die Desorberbeheizung ihre Siedetemperatur erreicht werden kann. Bei einer 73 Ma-% Calciumnitratlösung ergibt sich ein Siedepunkt bei Normaldruck von 134 °C.

Die Arbeitskonzentration des Absorbers muss somit zwangsläufig unterhalb dieser Konzentration gewählt werden. In den Simulationsrechnungen wird deshalb die Konzentration der Mischlösung bzw. der reichen Lösung (Punkt 6) variiert.

Aus den Vorbetrachtungen wird deutlich, dass mit steigender Lösungskonzentration im Absorptionsprozess die thermische Leistung des Absorbers und somit der aus dem Rauchgas entzogene Enthalpiestrom in Form von Lösungswärme zunimmt, da der Wasserdampfpartialdruck bei gleicher Lösungstemperatur sinkt. Mit geringerer Konzentration sinkt auch das Vermögen der Lösung Wasserdampf aus dem Rauchgas zu absorbieren. Dadurch nimmt die Gesamtwärmeleistung der Anlage mit schwindender Lösungskonzentration ab. Im folgenden Abschnitt werden diese Einflussgrößen einer Parameterstudie unterzogen und deren Auswirkungen auf den Prozess und die entwickelten Bewertungsgrößen dargestellt.

Äußere Einflussfaktoren auf den HTBWT-Prozess

Im Folgenden werden die Rücklaufemperatur, Abgasfeuchte und -temperatur als äußere Einflussgrößen näher betrachtet.

Der Bereich, in dem die Parameter variiert wurden, richtet sich nach realen Gesichtspunkten. In der unteren Aufzählung sind die jeweiligen Größen und ihre Bereiche aufgelistet:

- Rücklaufemperatur (T_3) $50\text{ °C} \leq T_3 \leq 75\text{ °C}$
- Rauchgasfeuchte (x_{1H_2O}) $10\text{Vol - \%} \leq x_{1H_2O} \leq 25\text{Vol - \%}$
- Rauchgaseintrittstemperatur (T_1) $70\text{ °C} \leq T_1 \leq 130\text{ °C}$

In Tabelle 6 sind übersichtlich alle errechneten energetischen Größen sowie alle Kennzahlen in Abhängigkeit von der Rücklaufemperatur, Abgasfeuchte und -temperatur enthalten. Die grün eingefärbte Spalte enthält die Ergebnisse der festgelegten Basisparameter (siehe Abschnitt 2.3.4).

Tabelle 6: Rücklauf­temperatur, Abgasfeuchte und -temperatur und deren Auswirkungen auf Apparateleistungen und spezifische Kennzahlen (Basisvariante grün eingefärbt)

		T ₃ Rücklauf­temperatur [°C]				x _{1H₂O} Rauchgas­feuchte [Vol-%]			T ₁ Rauchgas­temperatur [°C]	
		50	60	70	75	10	20	25	70	100
$\dot{Q}_{LWÜ}$	[kW]	569,62	475,72	332,11	230,69	291,75	663,10	853,44	353,66	414,63
\dot{H}_{Abs}	[kW]	546,45	459,40	322,70	225,05	282,18	643,96	836,32	335,05	397,16
\dot{Q}_{Des}	[kW]	433,00	353,59	223,52	128,47	165,16	545,64	740,88	355,90	354,76
$\dot{Q}_{RWÜ}$	[kW]	370,73	267,19	153,86	86,65	144,34	345,95	377,27	296,91	282,05
\dot{Q}_{Kond}	[kW]	369,92	300,55	188,92	108,22	140,07	465,24	634,35	302,04	301,30
P_{elPL1}	[kW]	1,27	1,22	1,13	1,06	1,08	1,36	1,51	1,21	1,21
P_{elPL2}	[kW]	0,14	0,12	0,07	0,04	0,05	0,18	0,25	0,12	0,12
\dot{Q}_{Nutz}	[kW]	939,54	776,27	521,03	338,915	431,82	1128,34	1487,78	655,69	715,93
η	[-]	0,81	0,72	0,55	0,39	0,59	0,78	0,81	0,68	0,70
φ	[-]	2,16	2,19	2,32	2,62	2,60	2,06	2,00	1,84	2,01
f^1	[-]	80,65	97,94	154,02	267,64	211,70	62,79	45,70	97,94	97,94
f^2	[-]	24,33	24,33	24,33	24,33	24,33	24,33	24,33	24,33	24,33
η_{ex}	[-]	0,61	0,67	0,66	0,57	0,61	0,71	0,75	0,65	0,67

Aus den berechneten Kennzahlen ist zu erkennen, dass durch eine Steigerung der Rücklauf­temperatur und mit sinkender Abgasfeuchte der thermische Wirkungsgrad der Abwärmenutzung und das Wärme­verhältnis umgekehrt proportional verlaufen. Bei Steigerung des thermischen Wirkungsgrades nimmt die Nutzwärmeleistung zu. Während sie mit steigendem Wärme­verhältnis abnimmt. Dadurch ist, wie bereits erwähnt, die Aussagekraft des Wärme­verhältnisses hinsichtlich der Effektivität der Rauchgasabwärmenutzung kritisch zu bewerten. Hingegen zeigt der Abwärmenutzungsgrad bei welchen Einsatzbedingungen der größte energetische Nutzen aus dem Rauchgas zu erzielen ist. Mit steigender Rücklauf­temperatur kann durch die geringere Auskühlung der Lösung nur ein kleiner Wärmestrom dem Rauchgas entzogen werden, somit nimmt η deutlich ab und φ steigt an. Ein gegenläufiger Verlauf wird mit steigender Rauchgasfeuchte deutlich. Für die Tendenz, hinsichtlich des exergetischen Wirkungsgrades bei veränderlichen äußeren Einflussfaktoren, ergeben sich komplexere Zusammenhänge.

Eine pauschale Bewertung hinsichtlich der Exergie kann aus dem Gesamt­exergiewirkungsgrad nur bei Einfluss der Rauchgasfeuchte abgeleitet werden, so dass eine Diskussion erst nach Aufschlüsselung der exergetischen Kennzahlen für die Apparate erfolgen kann. Durch den Transformationseffekt des Wasserdampfes vom niedrigen Temperaturniveau bei der Absorption auf das höhere Niveau im Desorber steigt aus exergetischer Sicht der Aufwand. Nebenbei soll besonders auf den Einfluss der Rücklauf­temperatur hingewiesen werden. Durch niedrige Rücklauf­temperaturen kann ein größerer Rauchgasenthalpiestrom genutzt werden als bei höheren Rücklauf­temperaturen, wobei der exergetische Wirkungsgrad ein Maximum bei 60 °C durchläuft.

Interne Einflussfaktoren auf den HTBWT-Prozess

Nachdem die äußeren Einflussgrößen einer Parameterstudie unterzogen wurden, wird im folgenden Abschnitt auf die internen Einflüsse näher eingegangen. Interne Größen sind je die Lösungskonzentration der armen und reichen Lösung für den Desorptionsprozess und die Lösungskonzentration im Absorbereintritt. Durch die konstruktive Gestaltung des Prozesses sind die Konzentration der reichen Lösung und die der Absorbereintrittslösung gleich. Diese wird im weiteren Verlauf als Gemischlösung bezeichnet. In der folgenden Aufzählung sind die internen Parameter und ihr Variationsbereich aufgeführt:

- Konzentration der Mischlösung $65,0Ma - \% \leq \xi_6 \leq 72,9Ma - \%$
- Konzentration der armen Lösung $71,0Ma - \% \leq \xi_8 \leq 73,0Ma - \%$

Aufgrund der verschiedenen Konzentrationen ergeben sich unterschiedliche Lösungsumläufe für den Absorptions- und Desorptionskreislauf. In Tabelle 7 sind die Ergebnisse der Parameterstudie aufgelistet, aus der sich folgende Aussagen ableiten lassen.

Tabelle 7: Innere Einflussgrößen und deren Auswirkungen auf Apparateleistungen und spezifische Kennzahlen (Basisvariante grün eingefärbt)

		ζ_6 [Ma-%]						ζ_8 [Ma-%]			
		65	67	69	70	71	72	72,9	71	72	73
$\dot{Q}_{LW\dot{U}}$	[kW]	392,43	424,76	455,71	475,73	493,49	545,24	1305,57	530,65	488,80	475,73
\dot{H}_{Abs}	[kW]	396,82	425,25	447,76	459,40	461,37	467,07	474,60	459,40	459,40	459,40
\dot{Q}_{Des}	[kW]	267,49	301,15	333,09	353,59	371,32	422,95	1174,29	407,27	366,15	353,59
$\dot{Q}_{RW\dot{U}}$	[kW]	88,19	126,21	197,35	267,18	395,28	762,48	1833,99	716,89	385,03	267,19
\dot{Q}_{Kond}	[kW]	243,11	269,32	289,95	300,55	302,17	306,82	304,09	299,08	299,98	300,55
$P_{e PL1}$	[kW]	1,09	1,11	1,16	1,22	1,33	1,69	8,61	1,68	1,33	1,22
$P_{e PL2}$	[kW]	0,04	0,05	0,09	0,12	0,18	0,36	3,87	0,35	0,18	0,12
\dot{Q}_{Nutz}	[kW]	635,54	694,08	745,66	776,28	795,66	852,06	1609,66	829,72	788,78	776,28
η	[-]	0,64	0,67	0,70	0,72	0,72	0,74	0,84	0,73	0,72	0,72
φ	[-]	2,37	2,30	2,23	2,19	2,13	2,00	1,36	2,03	2,15	2,19
f_1	[-]	121,62	109,59	101,62	97,94	97,32	95,63	93,48	97,94	97,94	97,94
f_2	[-]	9,13	12,17	18,25	24,33	36,50	73,00	730,00	71,00	36,00	24,33
η_{ex}	[-]	0,631	0,651	0,665	0,671	0,668	0,663	0,638	0,66	0,668	0,671

Durch eine hohe Arbeitskonzentration der Mischlösung am Absorbereintritt kann eine hohe Entfeuchtung des Rauchgases erzielt werden. Damit ist eine Steigerung der Nutzwärme und auch des thermischen Wirkungsgrades möglich. Die Konzentration kann jedoch nicht beliebig erhöht werden. Hierbei ist die notwendige Entgasungsbreite zur armen Lösung zu berücksichtigen. Bei einer

zu geringen Entgasungsbreite steigt wiederum der Aufwand der Regeneration. Eine Absenkung der Konzentration der armen Lösung führt dagegen nur zu einem geringen Nutzen, da die Entgasungsbreite sinkt und sich damit auch der Regenerationsaufwand erhöht. Aufgrund der größeren Menge an reicher Lösung wird demgegenüber im Desorber eine höhere Wärmeleistung benötigt.

Aus den Ergebnissen sind für die Mischlösung 70 Ma-% sowie für die arme Lösung im Desorber 73 Ma-% für den Weiterbetrieb der Pilotanlage festgelegt worden. Durch die Energiebilanzierung sind folgende Fakten bestimmt worden. Für das HTBWT-Verfahren sind niedrige Rücklaufemperaturen, hohe Rauchgastemperaturen und -feuchten vom Kraftwerk bzw. aus dem Verbrennungsprozess nutzbringend. Es sind für den offenen Absorptionskreisprozess hohe Lösungskonzentrationen und damit verbunden eine hohe Regeneration zu wählen. Durch die Verwendung der exergetischen Bewertung unter Berücksichtigung der Triebkräfte sollen die optimalen Arbeitskonzentrationen und ein effektiver Lösungsumlauf für den Prozess ermittelt werden.

2.3.6 Auswertung und Diskussion der exergetischen Analyse

Ausgehend von der Energiebilanz wurden für die Basisvariante eine Exergiebilanzierung des Prozesses durchgeführt und spezifische exergetische Kennzahlen der einzelnen Komponenten ermittelt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 10 dargestellt.

Daraus lassen sich Absorber und Kondensator als die Apparate identifizieren, die die größten Verlustgrade liefern. Das bedeutet, dass aus thermodynamischer Sicht Triebkräfte ungenutzt verlorengehen, weil im Absorber das Rauchgas mit einer sehr hohen Eintrittstemperatur auf die niedrige Lösungstemperatur abgekühlt und die Lösungswärme auf niedrigem Temperaturniveau gewonnen wird. Im Verflüssiger wird die Kondensationenthalpie des ausgetriebenen Wasserdampfes vom Heiznetzwasser aufgenommen. Aufgrund der großen Differenzen der Volumenströme zwischen Heiznetz und Kondensat ergeben sich sehr große Temperaturdifferenzen, die Ursache für hohe Verluste sind. Für Desorber und den Mischbehälter ergeben sich die zahlenmäßig höchsten Wichtungsfaktoren, da die hier in das System eintretenden Exergieströme im Vergleich zu den in das Gesamtsystem eintretenden sehr groß sind. Die Summe der in den Mischbehälter eintretenden Exergieströme ist größer als die des Gesamtsystems. Deshalb ist der errechnete Faktor größer eins.

Wie Gleichung (31) definiert, ist das Produkt aus Wichtungsfaktor und Verlustgrad der Verlustbeitrag. Dieser ist wie auch bei den Verlustgraden im Absorber und Kondensator am höchsten. Da die Verlustgrade für Desorber und Mischbehälter gegenüber dem Wichtungsfaktor sehr klein sind, ergeben sich geringere Verlustbeiträge.

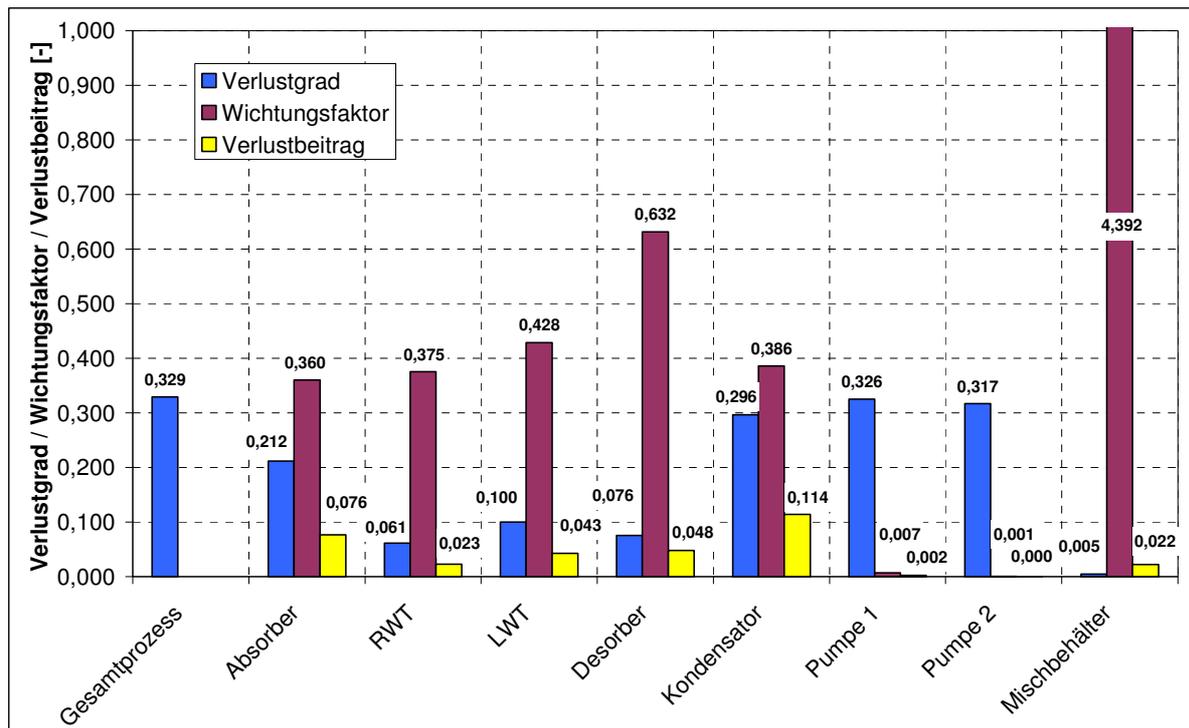


Abbildung 10: Exergetische Kennzahlen für den HTBWT-Prozess bei $\xi_{rL}=70$ Ma-%, $\xi_{sL}=73$ Ma-%, $V_{RG}=5500$ Nm³/h, $x_{H_2O}=15$ Vol-%, $T_{RG}=130$ °C, $T_{RL}=60$ °C

Im nächsten Schritt soll der Einfluss der Lösungskonzentration am Absorbereintritt hinsichtlich des Verlustbeitrages untersucht werden. Dafür sind die anderen Einflussfaktoren konstant belassen worden. Die Konzentration der armen Lösung für den Desorptionsprozess beträgt 73 Ma-%. Durch direkte Kopplung zwischen Lösungskonzentration und spezifischem Lösungsumlauf kann eine zweite Abszisse aufgetragen werden. Die Ergebnisse sind in Anhang 7 aufgeführt und in Abbildung 11 dargestellt.

Wie aus Abbildung 11 ersichtlich, sinkt mit steigender Lösungskonzentration die gewonnene Nutzwärme. Der Exergieverlustgrad sinkt bis zu einer Lösungskonzentration von 70 Ma-% und steigt danach leicht an. Begründet wird das, durch den hohen Lösungsumlauf, der bei einer 72,9 Ma-% Lösung 730 beträgt. Im Vergleich zu einer 72 Ma-% Lösung verzehnfacht sich der Lösungsumlauf und damit steigen der Regenerationsgrad und die Pumpenleistung innerhalb des Prozesses. Dadurch erhöhen sich die Verluste am regenerativen Wärmeübertrager, während sie im Desorber gegen null gehen. Ursache dafür ist, bedingt durch den hohen Regenerationsgrad, eine geringe Temperaturdifferenz zwischen armer und reicher Lösung und somit einer nahezu kompletten Übertragung der Desorberwärme in die Austreibung des Wassers aus der Lösung.

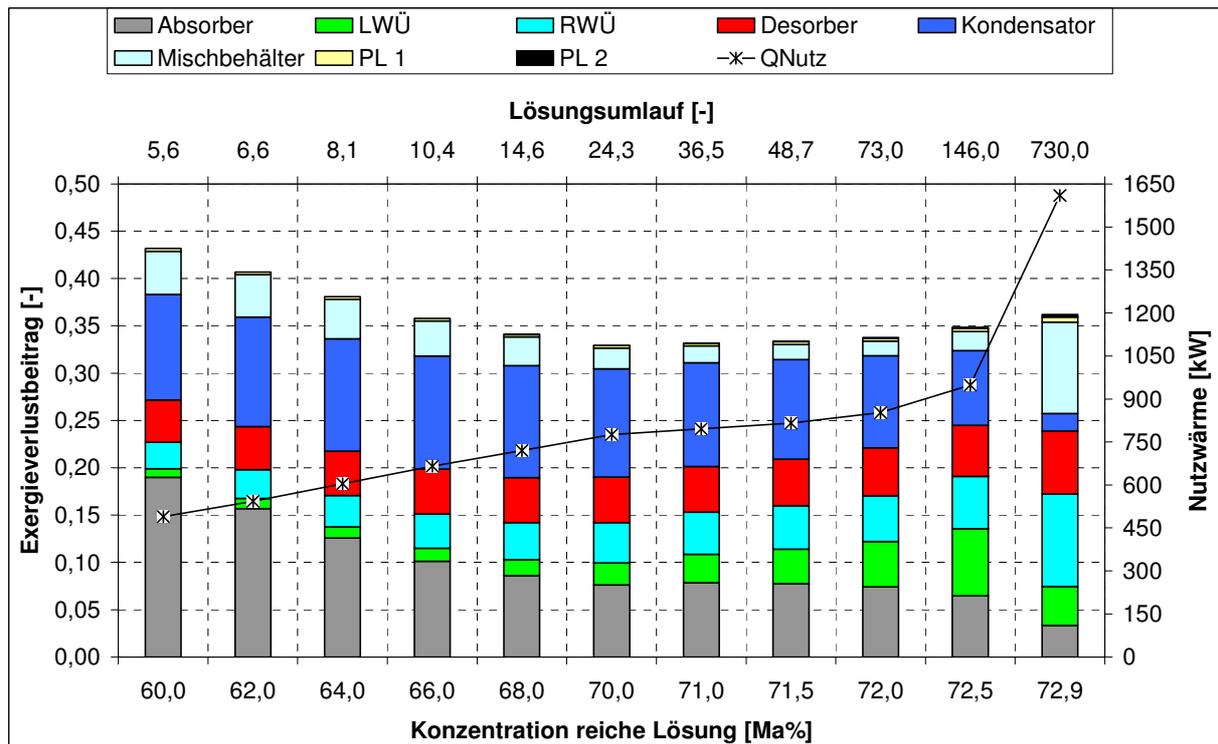


Abbildung 11: Exergetischer Verlustbeitrag des HTBWT-Prozesses für verschiedene Arbeitskonzentrationen

Der Einfluss der Lösungskonzentration auf den exergetischen Verlustbeitrag des Lösungswärmeübertragers ist vernachlässigbar, da dieser nur vom Lösungs- und Heiznetzmassenstrom abhängt. Und diese sind für alle Berechnungen konstant gehalten worden. Die Verluste im Absorber nehmen aufgrund der durch höhere Salzkonzentrationen steigenden Entfeuchtung der Rauchgase ab. Damit kann dem eintretenden Rauchgasexergiestrom ein erheblicher Anteil in Form von Wasserdampf entnommen werden. Durch die stärkere Absorption des Wasserdampfes wird auch eine höhere Kondensatorleistung erreicht. Infolge dessen steigt auch die Temperatur des Heiznetzes am Kondensatoraustritt auf nahezu 100 °C. Dementsprechend wird im Heiznetz ein höheres Temperaturniveau erreicht. Deshalb nehmen die Verluste mit steigender Lösungskonzentration ab. Ähnlich verhält es sich mit dem Mischbehälter. Durch die geringe Entgasungsbreite sowie der nahezu vollständigen Regeneration treten hier nur sehr geringe Exergieverluste durch Konzentrations- und Temperaturunterschiede auf. Die Verlustbeiträge der beiden Pumpen sind bezogen auf die anderen Apparate sehr gering. Bei sehr hohen Lösungsumläufen steigen die Verlustbeiträge der Pumpe PL 2 an.

Festzuhalten ist für den Betrieb der Pilotanlage, dass eine Arbeitskonzentration von 70 Ma-% mit einer Entgasungsbreite von drei Massenprozent ideal ist. Im anschließenden Kapitel soll das Simulationsmodell mit Messergebnissen aus der Pilotanlage validiert werden. Der Analyse alternativer Salzlösungen, hinsichtlich ihrer hygroskopischen Eigenschaften und deren Eignung im Prozess, kommt somit eine zentrale Bedeutung zu. Der Einsatz von Salzlösungen mit höheren

Wasserdampfpartialdruckerniedrigungen beinhaltet möglicherweise die größte Effizienzsteigerung dieser Technologie. Im Kapitel drei wird speziell dieser Punkt näher betrachtet.

2.3.7 Analyse und Optimierung der Pilotanlage

Als Ausgangsparameter für die Berechnung der Energieströme dienen die aufgenommenen Messdaten. Eine hohe Messfrequenz ermöglicht eine gute Festlegung stationärer Prozessbedingungen. Im Folgenden sollen kurz die Messtechnik und ihre Fehlerabweichungen beschrieben werden.

Als Grundlage für die später erfolgte Optimierung der Pilotanlage wurde die energetische Bilanzierung des Prozesses herangezogen. Mit dieser sollen das Berechnungsmodell verifiziert und verschiedene Verlustquellen der Pilotanlage aufgezeigt werden. Die folgenden maßgeblichen Prozessparameter wurden wegen ihres Fehlens oder der starken Messungenauigkeiten rechnerisch korrigiert. Der Massenstrom der Lösung (Punkt 13) ergibt sich aus der Energiebilanzierung um den Lösungswärmeübertrager, (Gleichung (12)). Da für die Berechnung nur stationäre Werte verwendet werden, wurde aus der Kondensatmenge am Kondensator die entsprechende Rauchgasaustrittsfeuchte ermittelt. Zur Kontrolle konnte der Massenstrom des Kondensats über die Bilanzierung des Kondensators bestimmt werden, da Temperatur und Volumenstrom des Heiznetzes bekannt waren. Durch Kenntnis der Rauchgasaustrittstemperatur und der Lösungskonzentration am Eintritt kann die absorbierte und kondensierte Wassermenge mit dem theoretischen Gleichgewichtswert verglichen werden. Im Zustandspunkt (14) wurde keine Messung installiert. Deshalb ist dieser Punkt aus der Energiebilanz um den Absorber berechnet worden. Die Masse des absorbierten Wassers entspricht der Beladungsdifferenz zwischen Rauchgasein- und austritt. Die dem Absorber zugeführte Wärme errechnet sich unter Berücksichtigung der jeweiligen Temperaturen aus Gleichung (10). Damit lässt sich Zustandspunkt 14 bestimmen.

Im weiteren Text wird die verwendete Messtechnik kurz vorgestellt. Alle Temperaturmessungen wurden mit PT-100 Temperatursensoren in Vierleitertechnik der Klasse A durchgeführt. Die Messabweichung berechnet sich nach Gleichung (33)

$$\Delta T = \pm(0,15 \text{ } ^\circ\text{C} + 0,002 \cdot T[\text{ } ^\circ\text{C}]) \quad (33)$$

Zur Bestimmung der Abgasfeuchte steht ein Feuchtemessgerät zur Verfügung, welches nach dem Prallstrahlprinzip die psychrometrische Gasfeuchte der Eintritts- oder Austrittsfeuchte wahlweise misst. Eine synchrone Messung beider Zustände ist nicht möglich. Die relative Messungenauigkeit des Geräts beträgt ungefähr $\pm 1\%$. Die Ungenauigkeiten der Druckmessung von Heiznetz und Heizedampf wurden aufgrund des geringen Einflusses vernachlässigt. Zur Auswertung des Prozesses ist die Beurteilung von Messdaten anhand der Messfehlerfortpflanzung erforderlich. Grundsätzlich ist es möglich, die Unsicherheit der Ergebnisse als Absolut- oder Relativwert zu bestimmen und darzustellen. Die Berechnung der relativen Messunsicherheit erfolgt mit Gleichung (34), der Gaußschen Fehlerfortpflanzung.

$$\frac{\Delta x}{y} = \sqrt{\left(\frac{\Delta x_1}{y_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta x_2}{y_2}\right)^2 + \dots + \left(\frac{\Delta x_n}{y_n}\right)^2} \quad (34)$$

Für mehrere unabhängige Eingangsgrößen x sind die Unsicherheiten mit y definierbar. Ist die relative Unsicherheit einer Eingangsgröße um vieles kleiner als die einer anderen, kann diese in der Berechnung vernachlässigt werden. Der Absolutwert der Gesamtunsicherheit wurde ermittelt durch Multiplikation der berechneten Größen mit ihrer relativen Unsicherheit. Die Analyse der Temperaturmessungen ergibt aus Gleichung (33) eine relative Abweichung von $\pm 0,5\%$ vom Messwert. Für die Beurteilung der Wärmeübertrager werden die Ein- und Austrittstemperaturen der einzelnen Medien bestimmt. Die Fehlerfortpflanzung der Unsicherheit des Endergebnisses beträgt nach Gleichung (34) $\pm 1,0\%$. Die Volumenstrommessung des Heiznetzes und die Dampfmassenstrommessung erhöhen die Unsicherheit auf $\pm 1,1\%$. Der Einfluss der Temperaturabweichung auf die Dichte, die zur Massenstromberechnung benötigt wird, kann vernachlässigt werden. Für die Konzentrationsmessungen konnten keine Angaben zur Fehlerunsicherheit getroffen werden. Eine Verwendung der Konzentrationsmessung ist aufgrund der Ungenauigkeit dieser Messung nicht sinnvoll. So entspricht eine Abweichung von 3% des Messwertes bei $70 \text{ Ma-}\%$ Calciumnitratkonzentration etwa $2 \text{ Ma-}\%$. Durch die geringe Entgasungsbreite von $3 \text{ Ma-}\%$ zwischen der armen und reichen Lösung und den großen Differenzen im hygroskopischen Verhalten, speziell bei hohen Konzentrationen, ist dieser Messwert unbrauchbar und muss in der Bilanzierung substituiert werden. Dazu wird im folgenden Abschnitt Näheres erläutert. Die Angabe der Lösungskonzentration nach der Desorption erfolgt als Funktion der Desorberaustrittstemperatur. Die Berechnungsgrundlage bilden Stoffdaten aus der Datensammlung von Timmermans [TIM60].

Im Verlauf der Auswertung hat sich die Unsicherheit der Massenstrommessung des Heizdampfes bei der Bilanzierung des Desorbers auf etwa 2% erhöht. In Abbildung 12 sind die Leistungen der Apparate für die Vorausberechnung und die real aus den gemessenen Werten errechneten Wärmeströme gegenübergestellt. Die Messwerte, die in Anhang 8 aufgeführt sind, wurden über den gesamten Zeitraum gemittelt. Für den Vergleich mit der Simulationsrechnung wurden die Mittelwerte der Eingangsgrößen, wie Rauchgasfeuchte, -temperatur, Heiznetzvolumenstrom, -rücklauftemperatur und die Temperaturgradienten der Apparate verwendet. Die Messstellen tragen analog zum Stoffstrombild in Abbildung 8 die gleichen Bezeichnungen.

Aus Abbildung 12 ist zu erkennen, dass die größten Differenzen beim Lösungswärmeübertrager, regenerativen Wärmeübertrager und beim Desorber vorkommen. Ursache für die großen Differenzen sind unterschiedliche Massenströme im regenerativen Wärmeübertrager durch die Simulationsrechnung und die, die während der Experimente auftreten. Das hat direkte Auswirkungen auf den Lösungswärmeübertrager, weil wegen der schlechteren Regeneration heiße Lösung in das Becken läuft und dort zur unerwünschten Erwärmung der Lösung führt. Dadurch wird im Experiment eine wesentlich höhere Wärmeleistung im Lösungswärmeübertrager ausgekoppelt. Für den Regenerator ist die Differenz aufgrund von nicht idealen Mengenströmen erklärbar. Durch die Bauweise des Phasentrenners ist eine ideale Vorwärmung der reichen Lösung nur bedingt

möglich. Dieses ist im Verlauf der Arbeit deutlich geworden. Hierzu folgt im Kapitel Verbesserungsansätze eine ausführliche Beschreibung. Die Differenzen für den Desorber im Experiment ergeben sich zum einen durch die schlechtere Regeneration und zum anderen ist ein höherer Massenstrom der reichen Lösung bis auf Siedetemperatur zu erwärmen. Das kann die Simulationsrechnung nicht dokumentieren. Die Wärme, die zugeführt wird, bleibt im System und führt zu einer Erhöhung der Temperatur im Lösungsbecken. Die Summe aus Lösungswärmeübertrager und Kondensator ist gleich der kompletten Nutzwärmeleistung der Anlage. An den unisolierten Flächen des Lösungsbeckens und an den GFK-Rohrleitungen treten erhebliche Wärmeverluste auf. Unter der Annahme, dass der Wärmedurchgangskoeffizient $10 \text{ W/m}^2\text{K}$ beträgt, gehen bei einer Außenfläche von 10 m^2 und einer Außentemperatur von 10 °C rund 5 Kilowatt Wärme an die Umgebung verloren. Im Experiment wird trotz der höheren Nutzwärmeleistung ein geringeres Wärmeverhältnis erreicht, weil aufgrund der schlechteren Regeneration der reichen Lösung mehr Desorptionswärme benötigt wird.

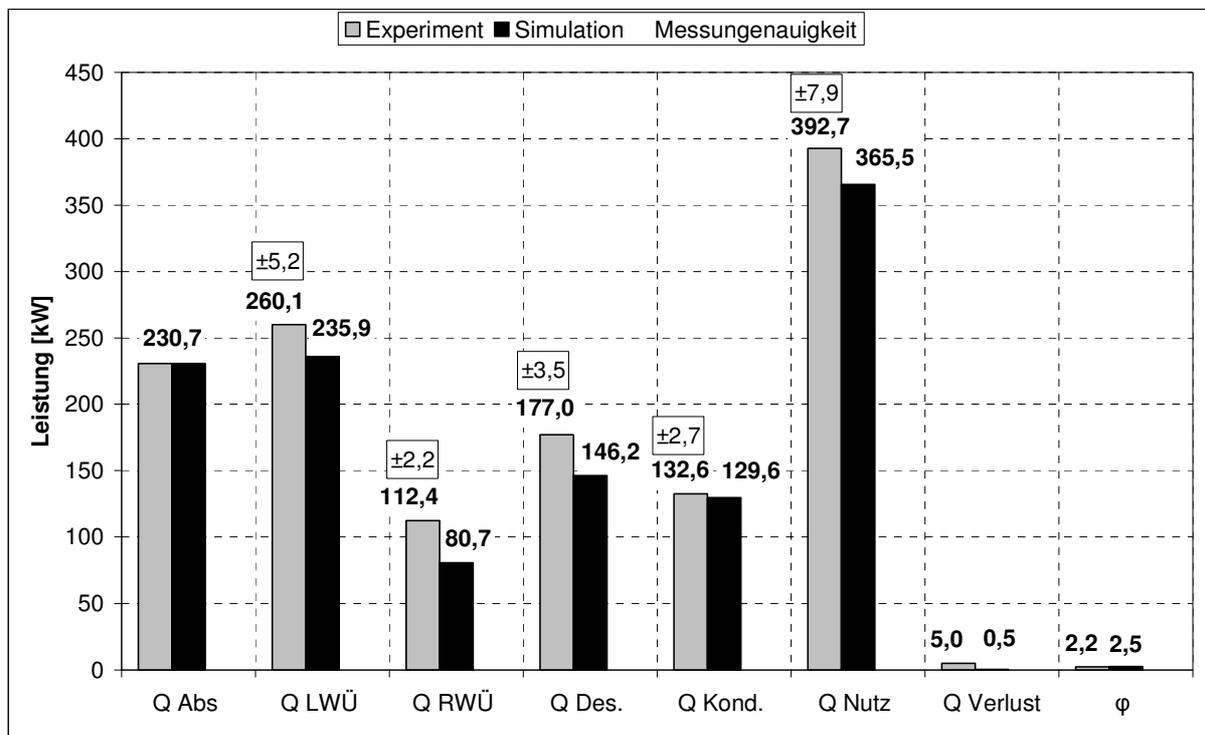


Abbildung 12: Energiebilanz aus experimentell ermittelten Werten sowie den dazugehörigen Messungengenauigkeiten und Werten aus der Simulationsrechnung

Für gleiche Rauchgas- und Heiznetzbedingungen ist eine Erhöhung des Wärmeverhältnisses anzustreben. Die für die Apparateleistungen aufgeführten Messungengenauigkeiten des Experiments ergeben sich aus der Messfehleranalyse. Diese Werte zeigen deutlich, dass sie einen sehr geringen Einfluss auf das Gesamtergebnis haben und dass sie in der Größenordnung der Wärmeverluste liegen.

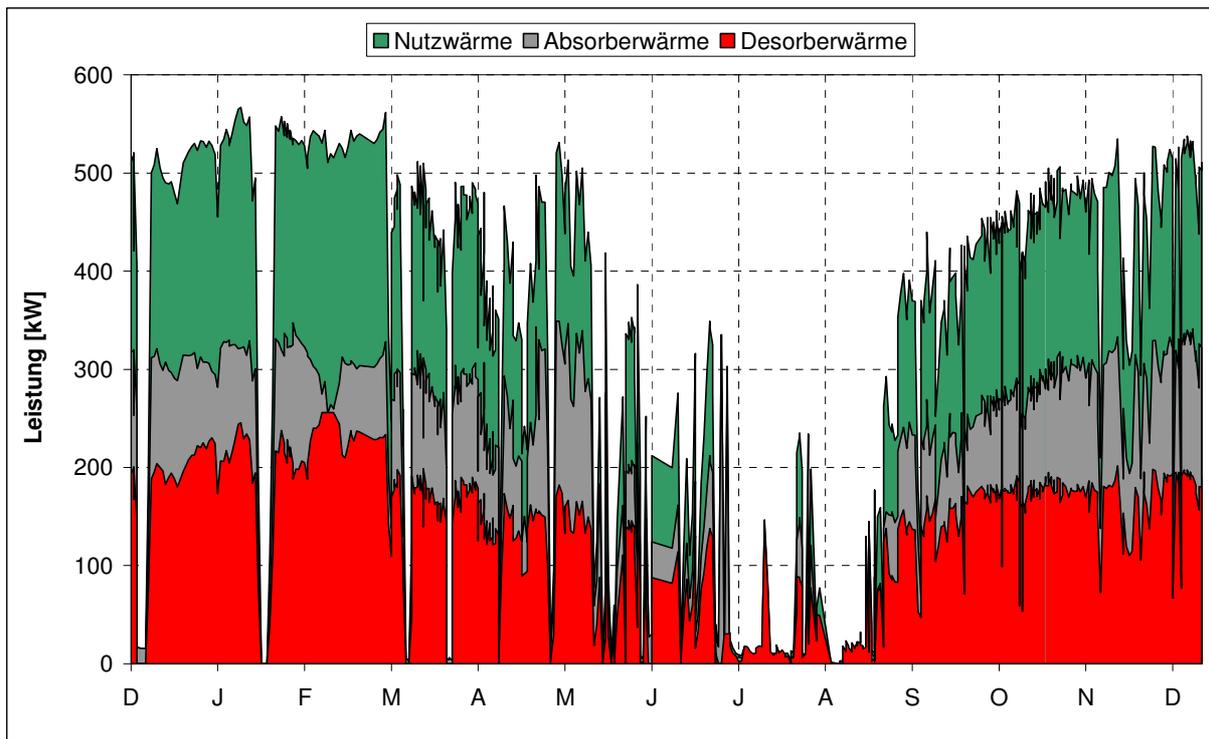


Abbildung 13: Jahresverlauf der Nutz-, Desorber- und Absorberwärme

Abbildung 13 zeigt für das Jahr 2007 den Verlauf der Nutz-, Desorber- und Absorberwärme. Es ist sichtbar, welchen großen Schwankungen dieser Prozess in diesem Zeitraum unterliegt. Außerdem entnimmt man dem Diagramm, dass im Sommer kein Anlagenbetrieb möglich war. Aufgrund des geringen Wärmebedarfs von Fernwärme war kein Dampfkessel notwendig und somit stand kein Rauchgas zur Verfügung. Die Bewertung der Anlage konzentriert sich deshalb verstärkt auf die Winter- und Übergangszeit.

In Abbildung 14 sind die Leistungsschwankungen innerhalb von zwei Tagen aufgetragen. Ursache dafür ist der Restsauerstoffbedarf im Rauchgas bei verschiedenen Lastzuständen der Dampferzeuger, der einen direkten Einfluss auf die Rauchgasfeuchte hat. Bei Minimallast ist ein hoher Luftüberschuss erforderlich, welcher eine geringe Rauchgasfeuchte zur Folge hat.

Eine weitere Einflussgröße ist die von den Fernwärmekunden abhängige Rücklauftemperatur, die im Sommer im Vergleich zum Winter höher ist. Der Prozess muss die jederzeit mögliche Änderung der Fernwärmerücklauftemperatur beziehungsweise der Rauchgasparameter ausgleichen können. Im Anschluss werden verschiedene Möglichkeiten der Verbesserung des Prozesses aufgezeigt. Das beinhaltet einige Ansätze zur Steigerung der Wärmeausbeute der Pilotanlage am Absorber, Kondensator, Lösungswärmeübertrager und regenerativen Wärmeübertrager als auch konstruktive Vorschläge zur Optimierung des Phasentrenners für zukünftige Anlagen.

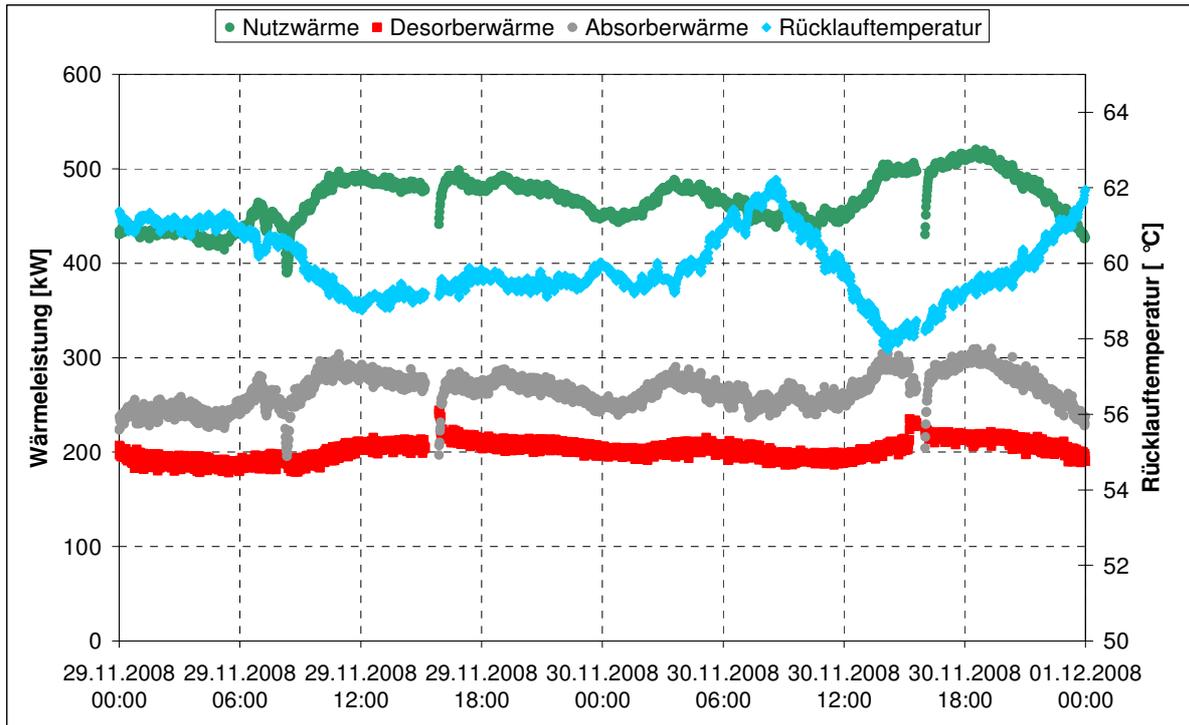


Abbildung 14: Tagesverlauf der Nutz-, Desorber-, Absorberwärme und der Rücklauftemperatur

2.3.8 Untersuchungen zum Verbesserungspotential bestehender und zukünftiger Anlagen

Verbesserungspotentiale am Absorber

Die Beeinflussung der Vorgänge am Absorber stellt die einzig durchführbare Möglichkeit zur Erhöhung der Rauchgasabwärmenutzung dar. Im Vordergrund steht die Verringerung des Wasserdampfpartialdruckes und der Temperaturdifferenz zwischen Rauchgas und Lösung am Absorberkopf. Durch Variieren des Lösungsvolumenstromes bei konstanter Rauchgasmenge kann das Nutzttemperaturniveau bestimmt werden. Ursache sind die unterschiedlichen Kapazitätsströme, die je nach Erhöhung zu einer Absenkung und bei Verringerung zu einem Anstieg der Temperatur führen. Das stellt besondere Anforderungen an die Gestaltung des Stoff- und Wärmetransports. Hierfür ist eine vollständige Benetzung der Füllkörper und somit die Schaffung einer ausreichend großen Phasenkontaktfläche erforderlich. In diesem Anwendungsfall sind Absorbergeometrie und Füllkörper festgelegt. Die Berieselungsdichte des Absorbers hat entscheidenden Einfluss auf die Effektivität der Stoff- und Wärmeübertragung. Deshalb wurde der Lösungsvolumenstrom variiert und die aufgenommene Wasserdampfmenge, die der Kondensatmenge entspricht, sowie die Rauchgasaustrittsfeuchte als Maß für die Entfeuchtung herangezogen.

Das Ergebnis zeigt Abbildung 15. Für die maximal über der Lösungspumpe einstellbaren Berieselungsdichte wurden die niedrigste Abgasaustrittsfeuchte und der höchste Kondensatvolumen-

strom gemessen. Anhand des Experiments kann davon ausgegangen werden, dass durch weiteren Anstieg der Berieselungsdichte eine Steigerung des Stoffübergangs zu erwarten ist. Beachtet werden muss dabei der Staupunkt der Kolonnen. Er kennzeichnet den Zustand, bei dem der hohe Lösungsvolumenstrom ein Durchströmen des Rauchgases verhindert. Dieser Punkt lässt sich durch fluiddynamische Berechnungen ermitteln, die in einer Arbeit von Reichelt vorgestellt wurden [REI74].

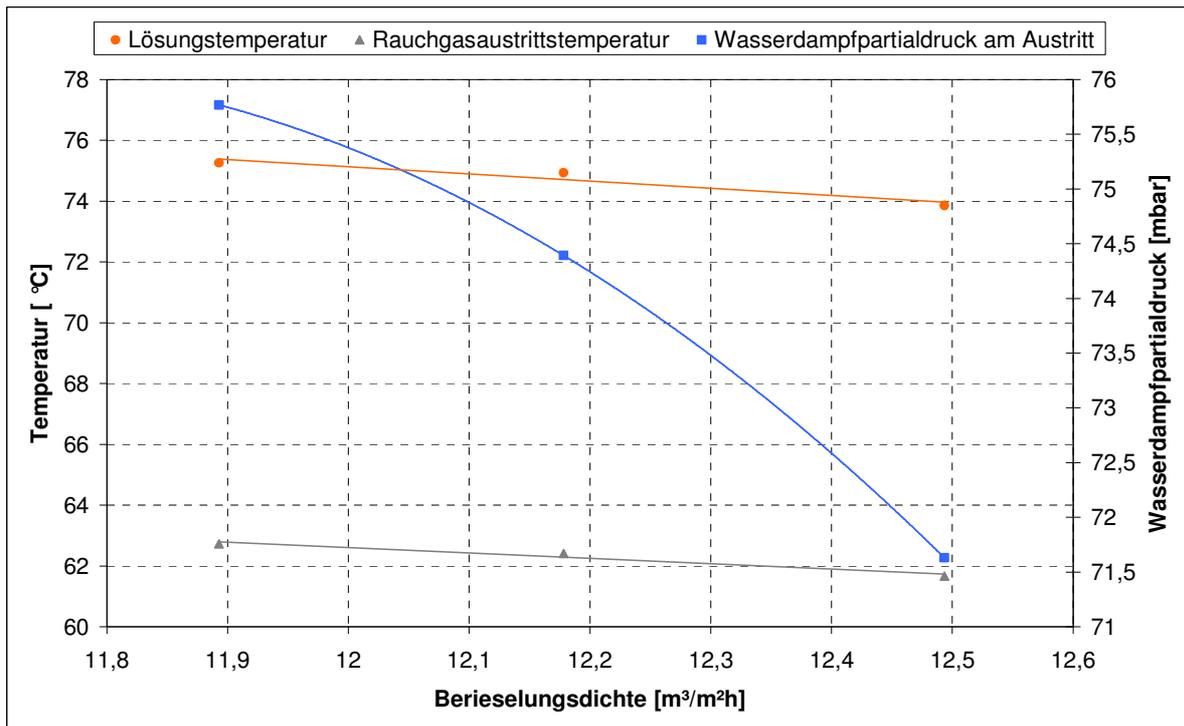


Abbildung 15: Rauchgasaustritts- und Lösungstemperatur sowie Wasserdampfpartialdruck des Abgases in Abhängigkeit der Berieselungsdichte des Absorbers

Für die Pilotanlage im HKW Buch wurde eine Erhöhung der Berieselungsdichte mittels einer leistungsstärkeren Pumpe von 12,5 auf 15 m³/m²h möglich. Dadurch ist die Wärmeübertragung am Kolonnenkopf verbessert worden. Anzustreben ist somit die Betriebsweise knapp unterhalb des Staupunkts, da hier gute Stoff- und Wärmetransportbedingungen vorliegen.

Der Lösungsumlauf f_1 bestimmen nicht die Stoffeigenschaften sondern die Energiebilanz. Wählt man den Lösungsvolumenstrom sehr klein, was für einen effektiveren Prozess anzustreben ist, wird nur ein geringer Wärmestrom dem Rauchgas entzogen, da die Phasenkontaktfläche für den Stoff- und Wärmetransport abnimmt. Somit sind hohe Lösungsumläufe für einen intensiveren Stoff- und Wärmetransport vom Rauchgas in die Lösung notwendig. Eine andere Möglichkeit besteht in der Anpassung des Rauchgasvolumenstromes. Aber das ist aufgrund der festgelegten Rauchgasmenge, sie entspricht der Sommerlast eines Kessels, nicht umsetzbar.

Des Weiteren wird durch die hohe Rauchgastemperatur am Absorbereintritt ein Großteil der Exergie auf eine niedrige Lösungstemperatur am Absorbersumpf abgewertet. Als Option kann bei entsprechender Rauchgastemperatur eine Teilstromdesorption der reichen Lösung in Betracht kommen. Diese wird ein Teil des zu desorbierenden Wasserdampfes schon vor der eigentlichen Desorption aus der Lösung verdampft. Damit verbunden wächst der apparatetechnische Aufwand, der dabei berücksichtigt werden muss. Das ist besonders bei gas-flüssig Wärmeübertragungsprozessen mit zu erwartenden niedrigen Wärmedurchgangszahlen der Fall. Deshalb wird dieser Weg als nicht sinnvoll betrachtet.

Potential am Lösungswärmeübertrager

Ähnlich verhält es sich mit dem Lösungswärmeübertrager. Hier ist es notwendig, die optimale Wärmeübertragerfläche zu berechnen. Jedes Kelvin, durch das die Lösung stärker abgekühlt werden kann, erbringt eine höhere Absorberleistung und dementsprechend einen höheren Abwärmegrad.

Deshalb sollte die Grädigkeit zwischen Lösungsaustritt und Heiznetzeintritt so gering wie möglich gehalten werden. Daher wurde der Heiznetzvolumenstrom von 25 m³/h auf 39,5 m³/h erhöht. Druckverlust und damit die Pumpenleistung nehmen theoretisch durch diese Maßnahme zu, konnten aber aufgrund des nicht messbaren Unterschiedes vernachlässigt werden.

Die aus der verstärkten Auskühlung resultierende Lösungstemperatur wirkt sich direkt auf die Austrittstemperatur und -feuchte des Rauchgases aus. Die Steigerung des Volumenstromes führt zu einem Wachstum der Exergieverluste im Lösungswärmeübertrager und Kondensator. Diese werden durch die Steigerung der Absorberleistung kompensiert und darüber hinaus wird der exergetische Gesamtwirkungsgrad gesteigert.

Die Verlustzuwächse gehen hauptsächlich zu Lasten der erhöhten Temperaturdifferenzen in den Apparaten. Bemerkenswert ist auch die Verringerung der externen Verluste durch die effektivere Nutzung der Rauchgasexergie, die zwangsläufig zu einer Effizienzsteigerung des Gesamtprozesses führt. Die kalorischen und thermodynamischen Daten der Untersuchungen sind in Tabelle 8 aufgeführt.

Tabelle 8: Rauchgaszustand vor und nach der Heiznetzvolumenstromänderung vom 15.01.

\dot{V}_2 [m ³ /h]	\dot{T}_2 [°C]	$p_2^{H_2O}$ [mbar]	h_2 [kJ/kg]	e_2 [kJ/kg]	\dot{H}_2 [kW]	\dot{E}_2 [kW]
25,5	60,61	64,1	165,68	4,26	323,02	8,49
39,5	59,89	62,1	161,5	3,98	315,18	7,96

Bei einem Experiment vom 15.01. wurde durch Variieren des Heiznetzvolumenstromes die Lösungstemperatur von 59,3 °C auf 58,3 °C abgesenkt. Durch die stärkere Unterkühlung der Lösung konnte ein höherer Rauchgasenthalpiestrom genutzt werden.

In Abbildung 16 sind die Veränderungen der Wärme- und Exergieströme im Absorber und die Exergieverluste des Gesamtprozesses aufgeführt, wobei bei diesen Experimenten eine sehr niedrige Rauchgastemperatur zwischen 107 und 111 °C und Feuchten zwischen 9 und 10 Vol-% vorlagen. Durch die Anpassung des Volumenstromes konnten die externen Verluste im Absorber um mehr als einen halben Prozentpunkt gesenkt werden.

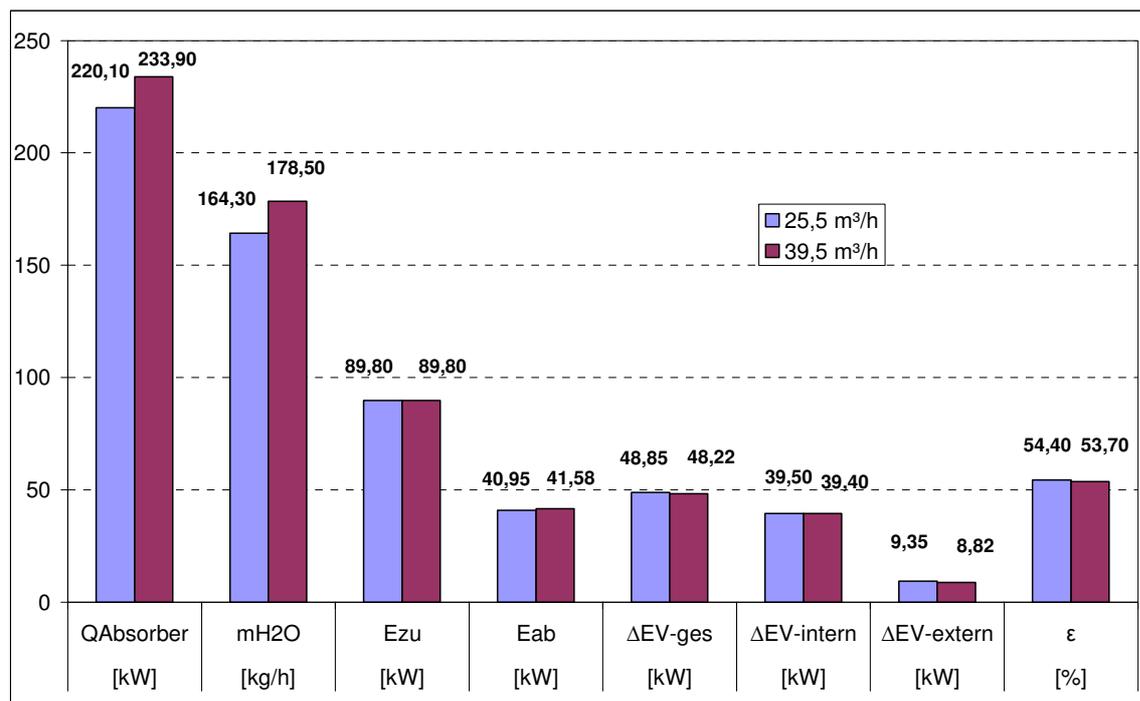


Abbildung 16: Wärme- und Exergieströme nach der Heiznetz-Volumenstromänderung vom 15.01.

Abbildung 17 zeigt die Verteilung der Exergieverluste der einzelnen Apparate. Aufgrund der hohen Wärmeverluste im nicht isolierten Mischbehälter und Phasentrenner treten hier besonders große Verlustströme auf. Eine Bilanzierung des Phasentrenners erfolgt später, und auch Möglichkeiten zur Vermeidung von Verlusten werden danach besprochen.

Nach der Umstellung der Heiznetzvolumenströme konnte durch eine bessere Regeneration der reichen Lösung durch die arme der Exergieverlust im Mischbehälter minimiert werden. Die Differenz im Desorber kann ihre Ursache in Messungenauigkeiten haben, die im Laufe der Experimente verschiedentlich festgestellt wurden. Augenscheinlich treten die internen Verlustzuwächse im Absorber, Kondensator sowie im Lösungswärmeübertrager auf. Der höhere Verlust im Absorber liegt im größeren Umsatz begründet. Die anderen Verlustzuwächse gehen hauptsächlich zulasten der erhöhten Temperaturdifferenzen in den Apparaten. Auf die Verringerung der externen Verluste im Absorber wurde schon eingegangen. Durch einen hohen Heiznetzvolumenstrom kann das Kondensat stärker unterkühlt und die externen Verluste können minimiert werden.

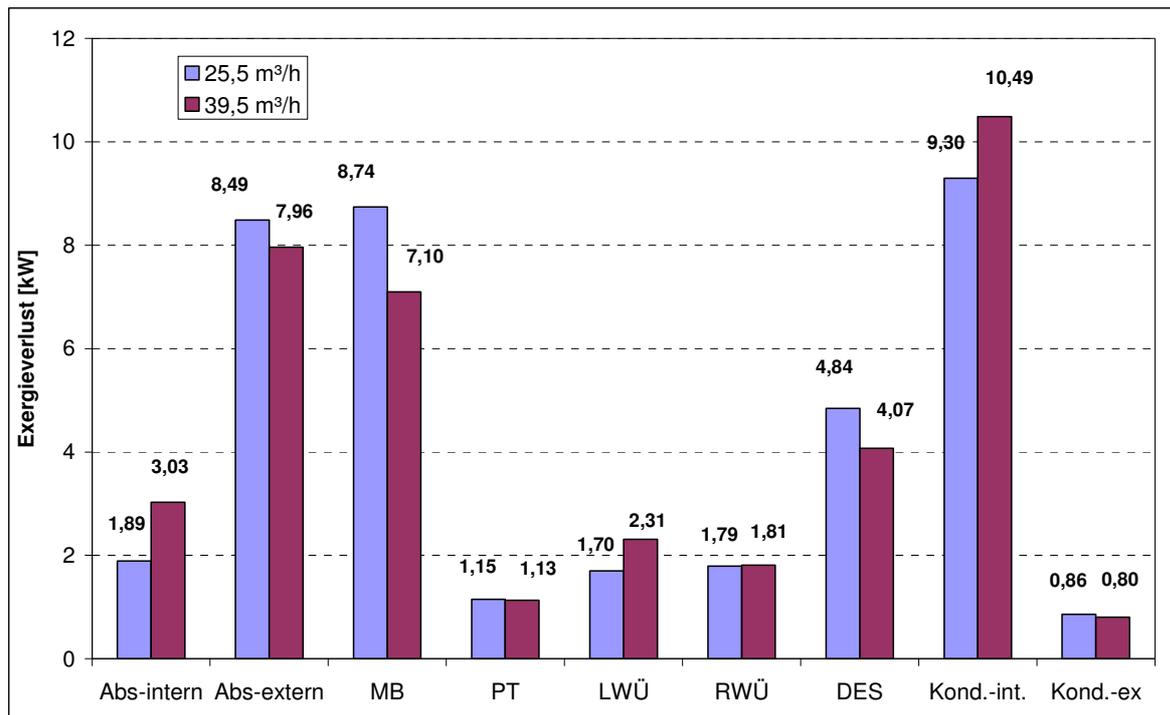


Abbildung 17: Exergieverluste nach Heiznetz-Volumenstromänderung vom 15.01.

Nach den hier dargestellten Ergebnissen ist die Erhöhung des Heiznetzvolumenstromes positiv zu werten. Durch den zusätzlichen Gewinn der Rauchgasenthalpie wird der exergetische Wirkungsgrad des Gesamtprozesses gesteigert [HEL08].

Potential am regenerativen Wärmeübertrager

Die Untersuchung des regenerativen Wärmeübertragers zur Verbesserung der prozessinternen Wärmeübertragung kann durch konstruktive Veränderung der Apparateanordnung erfolgen. Der Volumenstrom der armen Lösung wird, über eine starre Pumpe aus dem Phasentrenner kommend, durch den RWÜ in das Lösungsbecken gefördert. Ein Ventil reguliert die Menge. Bisher wird über eine programmierte Ventilstellung ein fester Volumenstrom eingestellt. Diese Einstellung ist durch die mit Änderung der Rauchgasfeuchten einhergehenden schwankenden Entgasungsbreiten im Desorptionskreislauf fehlerbehaftet.

Dadurch geht bei einem geringeren Lösungsumlauf aufgrund der konstruktiven Gestaltung des Phasentrenners aufgeheizte arme Lösung an den Mischbehälter verloren. Bei hohen Entgasungsbreiten wird im Phasentrenner kalte Mischlösung aus dem Lösungsbecken angesaugt und die heiße arme Lösung auf dem Weg in den regenerativen Wärmeübertrager abgekühlt sowie verdünnt. Dieser Effekt hat direkte Auswirkungen auf die Effektivität des Gesamtprozesses, da diese Verluste durch die Desorberbeheizung kompensiert werden müssen. In diesem Fall sinkt das Wärmeverhältnis.

Zur Vermeidung der Verluste im Phasentrenner und regenerativen Wärmeübertrager ist eine Umgestaltung der Apparateanordnung erforderlich. Dazu besteht die Möglichkeit, den Phasentrenner so anzuordnen, dass durch die Maßnahme nicht nur der komplette Massenstrom der armen Lösung im regenerativen Wärmeübertrager zur Vorheizung der reichen Lösung genutzt wird, sondern auch, dass die Lösungspumpe PL2 nicht notwendig ist und damit eingespart werden kann. Die Lösung fließt aufgrund der Gravitationskraft durch den Wärmeübertrager und anschließend ins Becken. Die erforderliche Förderhöhe der Lösung wird über die Lösungspumpe PL1 bereitgestellt. Somit ist bei einem möglichen Anlagenstillstand ein Abfließen der hochkonzentrierten Lösung in den Mischbehälter immer gewährleistet. Anhand des folgenden Experiments wird das Einsparpotential dieser Überlegung deutlich.

Tabelle 9: Regelung der Regeneration im HTBWT-Prozess vom 19.10.

	T_7 [°C]	$\dot{Q}_{RWÜ}$ [kW]	\dot{Q}_{Des} [kW]	\dot{Q}_{Nutz} [kW]	φ [-]
vorher	113,2	86,34	179,86	452,59	2,52
nachher	117,7	92,35	167,19	431,29	2,58
Differenz	4,5	6,01	12,66	21,3	0,06

Wie aus Tabelle 9 ersichtlich, konnte in einem Experiment die Temperatur der reichen Lösung um 4,4 Kelvin gesteigert werden. Das entspricht einer Steigerung des Wärmeverhältnisses von 2,41 auf 2,58. Für einen Vergleich bei konstanten Rauchgas- und Heiznetzbedingungen, wie in diesem vorliegenden Versuch, ist die Verwendung des Wärmeverhältnisses als energetische Kenngröße zweckmäßig. Dadurch wurde 3,5 % weniger Desorberleistung benötigt. Wenn es gelingt, durch konstante Messungen das Ventil schwingungsfrei zu regeln, kann durch diese Maßnahme eine Einsparung von Heizdampf von bis zu 3 % realisiert werden [HEL08]. Die Untersuchungen des Prozesses erbrachten Hinweise auf Optimierungsmöglichkeiten. Den größten Effekt erreicht dabei die Steigerung des Wärmegewinns im Absorber. Der mit der vorhandenen Pumpe maximal förderbare Volumenstrom bewirkt einen guten Stoff- und Wärmetransport. Durch eine leistungsfähigere Pumpe kann dieser noch verbessert werden.

3 Arbeitsstoffsysteme für offene Absorptionskreisprozesse

Vordergründiges Anliegen des Verfahrens ist die Entfeuchtung von Rauchgasen zur Nutzung der darin enthaltenen Latentwärme. Nun liegen aber die Taupunkttemperaturen in Abhängigkeit vom Partialdruck des Wasserdampfanteils im Abgas unterhalb eines den Anforderungen von Wärmesenken bzw. Heizaufgaben erfüllenden Temperaturniveaus. Die Exergie des Wärmestromes wäre für eine gezielte energetische Verwertung z.B. der Rücklaufvorheizung bei Fernwärmesystemen oder der Speisewasservorwärmung viel zu niedrig. Es müsste also gelingen, den Wassergehalt (bzw. einen Großteil davon) bereits auf einem höheren Temperaturniveau auszukondensieren, um die vorher durchgeführte exergetische Bilanz und damit die Brennstoffausnutzung zu verbessern und möglichst ein Gros dieses Nutzpentials der Abwärme zu verwerten. Genau das geschieht durch einen offenen Absorptionskreisprozess mit speziellen Arbeitsstoffsystemen.

3.1 Bisher verwendete Absorptionsmittel

Zu Beginn der Entwicklung der Hochtemperaturbrennwerttechnik wurde das aus geschlossenen Kreisprozessen der Klimakälte und der Wärmetransformation gut bekannte Stoffsystem Lithiumbromid-Wasser eingesetzt, das sehr gute thermodynamische Eigenschaften hat und auch bezüglich ökologischer und prozesstechnischer Eigenschaften vorteilhafte Anwendungsvoraussetzungen besitzt. Wesentliche Nachteile dieses Stoffsystems bestehen in dem relativ hohen Preis von Lithiumbromid und in der hohen Korrosivität konzentrierter wässriger Lithiumbromidlösungen in sauerstoffhaltiger Atmosphäre. Diese Problematik ist bereits bei Reparaturen von Anlagen mit geschlossenen Kreisprozessen aufgetreten und führte deshalb für offene Kreisprozesse zu einem Ausschlusskriterium. Als Alternative kam Calciumnitrat zum Einsatz, das etwas schlechtere thermodynamische Eigenschaften besitzt, aber im Betrieb gute Prozesseigenschaften nachweisen konnte. Darüber hinaus ist es ungiftig, am Markt gut verfügbar, wesentlich billiger und weitaus weniger korrosiv als Lithiumbromid. Deshalb ist es zurzeit in Anlagen im Heizkraftwerk Berlin-Buch und in der Deutschen Sporthochschule Köln im Einsatz [RUS05].

Die Verwendung von Calciumnitrat zur Behandlung von Abgasen bei der Erdgasverbrennung aus einer Kesselanlage im HKW Buch wurde erfolgreich abgeschlossen und hat zu ersten Betriebserfahrungen geführt. Es wurde durch Langzeitversuche als tauglich, zumindest für den Gebrauch in erdgasgefeuerten Anlagen, befunden und wird als Stand der Technik betrachtet. Auf diese Versuche gilt es in der weiteren Entwicklung aufzubauen [BER05, BER07a].

Ausgehend von der energetischen und exergetischen Bilanzierung dieser Betriebsergebnisse, die im Kapitel 2 ausführlich behandelt wurden, trat infolge der unzureichenden Entfeuchtung ein hoher Exergieverluststrom im Absorberaustritt auf, den man bei künftigen Weiterentwicklungen vermeiden sollte. Um diesen Exergiestrom zusätzlich nutzen zu können, ist ein Stoffsystem mit

deutlich geringerem Wasserdampfpartialdruck bei gleicher Nutztemperatur erforderlich. Als Vergleich sind in Tabelle 10 die wichtigsten Stoffeigenschaften von 65 Ma-% Lithiumbromidlösung und 70 Ma-% Calciumnitratlösung bei einer Temperatur von 50 °C und einem Druck von einem bar zusammengestellt.

Tabelle 10: Vergleich physikalischer Eigenschaften wässriger Lithiumbromid- und Calciumnitratlösung bei einem Druck von 1 bar und einer Temperatur von 50 °C

Parameter	Einheit	Lithiumbromid [$\zeta=65$ Ma-%]	Calciumnitrat [$\zeta=70$ Ma-%]
Wasserdampfpartialdruck	[mbar]	6,32	26,3
Wasserdampftaupunkttemperatur	[°C]	0,14	21,6
Dichte	[kg/m ³]	1802	1736
spezifische Wärmekapazität	[kJ/kg K]	1,83	2,12
Kristallisationsgrenze	[Ma-%]	68,5	73,0

Aus den Daten lässt sich erkennen, welche hohe Dampfdruckerniedrigung und damit verbundene Taupunktverschiebung mit dem Einsatz von Lithiumbromid im Vergleich zu Calciumnitrat erreicht werden kann. Die Anforderungen an alternative Stoffsysteme sollen im nachfolgenden Kapitel detailliert erläutert werden.

3.2 Anforderungen an das Absorptionsmittel

Bestandteile des Arbeitsstoffgemisches sind in diesem Fall das Arbeitsmittel Wasser und ein Absorptionsmittel, welches aus einem oder mehreren Salzen besteht. Daher wird im laufenden Text oft von „Salzlösung“ die Rede sein. Trotzdem soll auch eine eventuelle Beimengung einer beziehungsweise mehrerer Verbindungen nicht ausgeschlossen werden.

Die Grundlage und gleichzeitig auch das Kernstück des Verfahrens ist das Arbeitsstoffsystem, im Weiteren auch als „Arbeitslösung“ bezeichnet, welches mit der Gesamtheit von thermodynamischen, wärmetechnischen und einer Vielzahl weiterer technologisch-technischer Eigenschaften für die praktische Anwendbarkeit verantwortlich ist. Speziell im Fokus liegt hierbei die Verschiebung der Taupunkttemperatur des Wasserdampfes im Abgas, die durch einen hohen Salzgehalt der Lösung und dem daraus resultierenden niedrigen Wasserdampfpartialdruck erreicht wird. Denn ein niedriger Wasserdampfpartialdruck über der Salzlösung ermöglicht bei höheren Temperaturen einen Übergang des Wasserdampfes vom Rauchgas in die Arbeitslösung. Bei zu geringem Salzgehalt der Lösung käme es bei höheren Temperaturen zu einem Feuchtigkeitsübergang von der Salzlösung zum Rauchgas, da der Wasserdampfpartialdruck des Arbeitsmittels größer wird als derjenige des Abgases. Dieser hier als Desorption bezeichnete Prozess muss andererseits im Anlagenkonzept einer stationär funktionierenden HTBWT ebenfalls integriert werden, um die sukzessive Anreicherung des Arbeitsstoffgemisches mit Wasser zu verhindern.

Allerdings wird zur Verwirklichung der Desorption bzw. Austreibung des Arbeitsmittels nicht auf Rauchgas zurückgegriffen – obwohl das bei entsprechend hohen Temperaturen auch eine Op-

tion sein könnte – sondern auf Anzapfdampf aus Dampfturbinen – mit einer Kondensationstemperatur wenig oberhalb des Siedepunkts des Arbeitsstoffgemisches. Bestimmendes Element für die Dampfdruckerniedrigung bzw. Taupunkterhöhung des Rauchgases ist als Konsequenz die Salzlösung mit ihren spezifischen Eigenschaften. Damit ist die Auswahl des Arbeitsmediums ein entscheidender Faktor für die Effektivität der Absorption, den exergetischen Nutzungsgrad und das Erreichen der Anlagenzielsetzung, die für unterschiedliche Rahmenbedingungen stark variieren kann.

Die geschilderte Erzielung einer Dampfdruckerniedrigung sowie Taupunktverschiebung ist aber nicht die einzige Eigenschaft der Arbeitslösung. Hinzu kommen Löslichkeitsverhalten, Wärmetransport im System und die Gewährleistung eines guten Fließverhaltens, das durch die Viskosität bestimmt wird. Ferner ergeben sich noch zusätzliche Anforderungen, die keinen maßgeblichen Einfluss auf die Thermodynamik des Verfahrens haben, die aber für eine sichere, chemisch stabile und genehmigungsfähige Realisierung des Prozesses von größter Bedeutung sind. Besonders seien hier Giftigkeit, chemisches Verhalten während der Desorption sowie der kontinuierliche Kontakt mit Rauchgas und die Entsorgungsproblematik genannt.

Des Weiteren ergeben sich ökonomische Fragen wie Verfügbarkeit am Markt und die damit verbundenen Kosten, die für eine mögliche kommerzielle Nutzung großen Einfluss haben.

Ziel bei der Suche nach neuen Arbeitsmitteln ist einerseits, die Nachteile der bisher verwendeten Stoffsysteme zu verbessern und andererseits ökonomische sowie ökologische Kriterien zu berücksichtigen. Auf bisher verwendete Stoffsysteme wird nun näher eingegangen.

3.2.1 Dampfdruck

Die das Verfahren der HTBWT kennzeichnende und aus technologischer Sicht merkmalsprägende Taupunktverschiebung wird, wie bereits erläutert, durch eine Erniedrigung des Wasserdampfpartialdruckes der Arbeitslösung erreicht. Aus der Perspektive der Absorption ist deshalb die Partialdruckerniedrigung des Arbeitsmittels nicht begrenzt. Je stärker diese Erniedrigung ausfällt, desto intensiver und gründlicher kann die Rauchgasentfeuchtung stattfinden. Für die Praxis bedeutet das grundsätzlich eine Suche nach hygroskopischeren Salzen als Calciumnitrat, wobei die Löslichkeit gewissermaßen das bestimmende Hemmnis für Verbesserungen des Stoffsystems darstellt. Hierzu folgen später noch Ausführungen im Komplex Löslichkeit. Die Absenkung des Taupunkts über konzentrierten hygroskopischen Lösungen bedingt die Erhöhung des Siedepunkts der Lösung bei vorgegebenem Druck, z.B. Umgebungsdruck. Die Differenz zwischen dem Siedepunkt der Lösung und dem des reinen Wassers wird als Siedepunkterhöhung bezeichnet und kann bei diesen Stoffsystemen 30 bis 60 °C betragen [NÄS90]. Damit steigt der exergetische Aufwand an den zur Desorption benötigten Dampf. Relativiert wird dieser Sachverhalt in der Praxis durch die Nutzung von Anzapfdampf aus Dampfturbinen, der meist mit einem definierten Druck zur Verfügung steht und häufig gedrosselt werden muss.

Zwangsläufig ist eine hohe Latentwärmenutzung untrennbar mit einer ebenso hohen Desorberleistung verbunden, wodurch das erreichbare Wärmeverhältnis eingeschränkt wird. Daraus

resultiert analog zur Rauchgasfeuchte bei der Verbrennungsrechnung die Notwendigkeit einer konkreten Sachverhaltsprüfung nach wirtschaftlichen oder umweltpolitischen Kriterien. Aus thermodynamischer Sicht ist es möglich, eine exergetische Bewertung vorzunehmen, aber deren Aufwand- und Nutzendefinitionen müssen nicht zwangsläufig mit den realen Kosten-Nutzen-Betrachtungen übereinstimmen. Hier ist auf den Abschnitt zur energetischen und exergetischen Bewertung des Kreisprozesses hinzuweisen, in welchem dieser Sachverhalt näher erläutert wird.

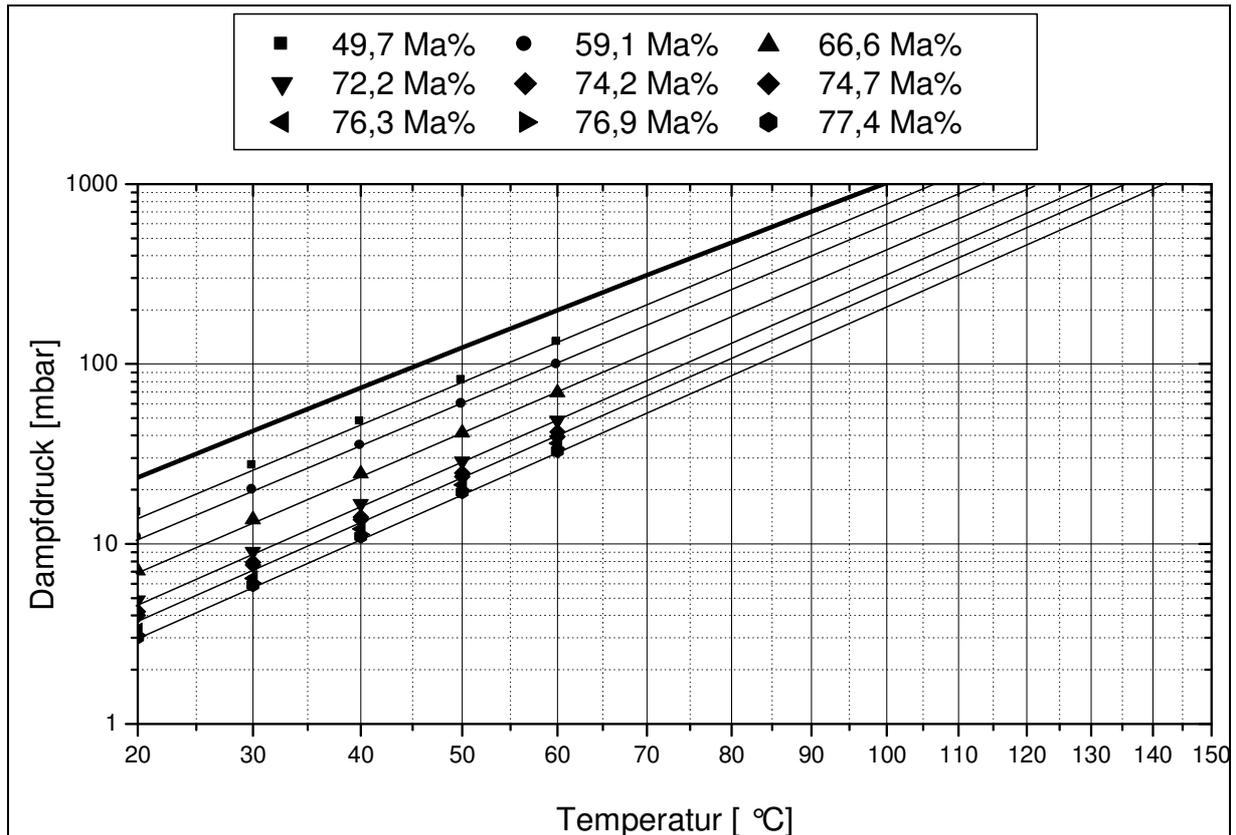


Abbildung 18: Arbeitsdiagramm für das Stoffsystem Calciumnitrat-Wasser extrapoliert [EW127]

Die Abhängigkeit des Dampfdruckes über der Lösung von der Temperatur wird näherungsweise mit empirischen Gleichungen, z.B. mit der Antoine-Gleichung beschrieben und ist in entsprechenden $\log(p) - 1/T$ Diagrammen vorteilhaft darstellbar. Für die vergleichende Bewertung soll im Folgenden das Arbeitsmedium Calciumnitrat-Wasser, wie bereits erwähnt, als Referenz dienen. Dazu ist in der Abbildung 18 das $\log(p) - 1/T$ Diagramm für Calciumnitratlösung aufgezeichnet [EW127].

Ziel des Prozesses ist eine möglichst hohe Absorptionstemperatur wegen der besseren Verwendbarkeit der bereitgestellten Nutzwärme. Die mit diesem Stoffsystem maximal erreichbare Absorptionstemperatur kann mit ca. 90°C angenommen werden, weil Wasserdampfpartialdrücke oberhalb von 150 mbar in den Rauchgasströmen, die bei der Verbrennung von feuchter Biomasse entstehen können, nicht erreicht werden. Hier sei auf das Kapitel zur Potentialanalyse hingewie-

sen, wo explizit auf die Problematik der Rauchgasfeuchte eingegangen wird. Bei der Verbrennung trockener Biomasse ist die erreichbare Absorptionstemperatur deutlich geringer.

3.2.2 Löslichkeit

Für das HTBWT-Verfahren sollte das Stoffsystem ein möglichst breites Lösungsfeld besitzen, damit ein hoher Entfeuchtungsgrad des Rauchgases erreicht werden kann. Die Löslichkeit eines Salzes in Wasser ist stark von der Temperatur, der Zusammensetzung der Lösung sowie in geringem Maß vom Druck abhängig und nimmt in der Regel, bis auf einige Ausnahmen wie z.B. Calciumcarbonat, mit steigender Temperatur zu.

Daher sollte ein potentieller Arbeitsstoff nicht allein anhand seiner Löslichkeit, sondern immer in Kombination mit den daraus erzielbaren Dampfdruckeigenschaften beurteilt werden. Bedeutsam für die Löslichkeit ist neben den Maximalwerten die Kristallisationsgrenze in Abhängigkeit von der Temperatur. Diese Abhängigkeit besitzt für den späteren Betrieb einer Anlage, wegen der Gefahr der Bildung von Verkrustungen und Verstopfungen, eine entsprechende Relevanz. Zur Veranschaulichung ist in Abbildung 19 das Löslichkeitsdiagramm für Calciumnitrat bei einem Druck von einem bar aufgeführt [TIM60].

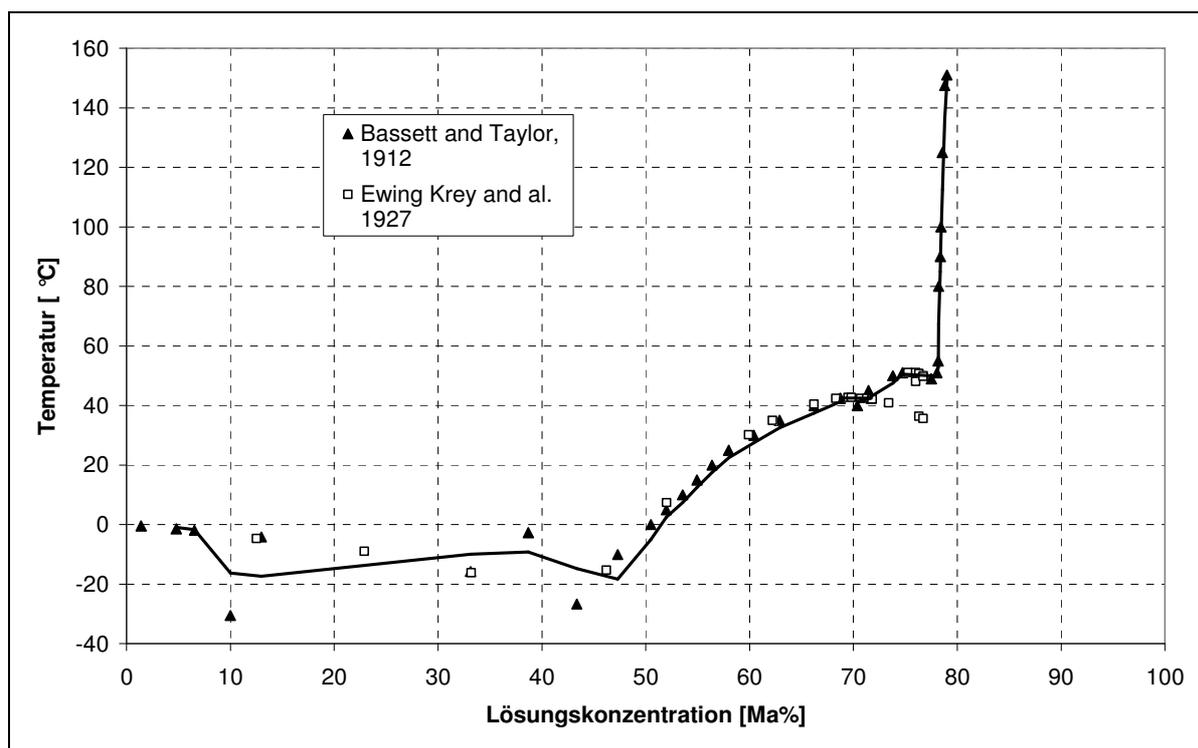


Abbildung 19: Löslichkeitsdiagramm für Calciumnitrat-Wasser bei 1 bar [TIM60]

Im Anlagenbetrieb dürfen bei den sich einstellenden Konzentrationen die dazugehörigen Sättigungstemperaturen nicht unterschritten werden, da das Arbeitsstoffsystem sonst auskristallisiert und es zum Versagen beziehungsweise zum Stillstand des ganzen Systems führen kann. Dadurch

bedingt kann durch das Zusetzen von Pumpen, Rohrleitungen und insbesondere Wärmeübertragern ein schwerwiegender Schaden entstehen, der hohe Folgekosten verursacht. Aufgrund dessen ist bei der Auslegung der Anlage inklusive Auswahl des Arbeitsstoffsystems auf einen ausreichend dimensionierten Puffer, in gewissen Grenzen auch für mittlere Havariefälle, zu achten. Für den Betrieb sollte die Lösungskonzentration um circa fünf Kelvin unterhalb des vorherrschenden Temperaturbereichs und somit unter der maximal möglichen Konzentration gewählt werden.

Demgegenüber existiert keine Kristallisationsgrenze im oberen Temperaturbereich, sofern der Lösung bei der Desorption die Feuchtigkeit nicht komplett entzogen wird und sich dadurch feste, wasserfreie Salze bilden können. Es tritt bei Calciumnitratlösungen ab Temperaturen über 140 °C auf und ist im Anlagenbetrieb zu vermeiden. Hierbei können feste unlösliche Salze entstehen, die auf Dauer eine Aufrechterhaltung des Prozesses nicht mehr zulassen.

3.2.3 Wärme- und Transporteigenschaften

Das Arbeitsstoffsystem erfüllt zusätzlich zur eigentlichen Absorption auch noch die Rolle des Transportmittels. Zu diesem Zweck muss das verwendete Stoffsystem neben einer guten Löslichkeit auch über eine möglichst große spezifische Wärmekapazität verfügen, um nicht nur die freiwerdende Rauchgasenthalpie, sondern auch die Absorptionswärme vollständig aufzunehmen. Zur Verfügung steht nur ein begrenztes Temperaturfeld, das sich unterhalb des Rauchgastaupunkts im Absorptionsprozess befindet. Eine Anpassung des Wärmeaufnahmevermögens der Lösung ist durch die Wahl des Massenstromes möglich, da die spezifische Wärmekapazität als lösungsspezifische Stoffgröße wenig beeinflussbar ist. Der Lösungsvolumenstrom ist eine wichtige Prozessgröße, da die Strömungsgeschwindigkeiten und die Baugröße der Anlagenteile aus strömungstechnischen und wirtschaftlichen Gründen nicht beliebig wählbar sind. Dieser Sachverhalt stellt jedoch im Allgemeinen kein Hindernis für eine effektive Umsetzung der HTBWT dar.

Die spezifische Wärmekapazität möglicher Stoffsysteme soll aber in den Bewertungsprozess mit aufgenommen werden, da sehr ungünstige, also niedrige Wärmekapazitäten im Entscheidungsprozess zwischen zwei ansonsten sehr ähnlichen Alternativen den Ausschlag geben können. Ähnliches gilt auch für die Viskosität, welche die Eignung eines Stoffsystems als Transportmittel beeinflusst. Eine hohe Viskosität erfordert schließlich eine erhöhte Leistungsaufnahme der Pumpe, die sich aus den hohen Druckverlusten wegen großer Reibungskräfte ergibt. Das wirkt sich negativ auf den Wärme- und Stoffübergang aus. Bedingt durch eine hohe Zähigkeit ist die Phasengrenzfläche kleiner als bei weniger viskosen Medien, wodurch der Stoffübergang des Wasserdampfes in die Salzlösung signifikant erschwert wird. Die Verschlechterung des Wärmeübergangs wird dadurch erklärt, dass der konvektive Anteil des Stoff- und Wärmetransports durch die weniger turbulente Strömung wesentlich geringer ausfällt. Die Relevanz der Fließeigenschaften der zu untersuchenden Lösungen ist dadurch noch höher als die der Wärmekapazität und stellt ein wichtiges Entscheidungskriterium dar. Angestrebt wird eine möglichst niedrige Viskosität bei den herrschenden Betriebsparametern, um die angeführten Nachteile zu umgehen.

Im laufenden Betrieb einer HTBWT ist eine stetige Erhöhung der Viskosität zu erwarten, da eine hundertprozentige Entstaubung der Abgase fester Brennstoffe technisch nicht machbar ist. Es wird sich in solchen Einsatzfällen durch den direkten Kontakt zwischen dem Rauchgas und dem Arbeitsgemisch eine Anreicherung an Schlamm nicht vermeiden lassen. Das wird je nach Grad der Rauchgasbelastung zu einem unweigerlichen Anstieg sowohl der Viskosität als auch der Dichte führen. Diesbezüglich ist bei der Auslegung von Anlagen ein entsprechender Sicherheitspuffer unumgänglich. Als weitere stoffspezifische Kenngröße, die die Pumpleistung geringfügig beeinflusst, ist die Dichte zu nennen.

3.2.4 Chemische Eigenschaften

Die höchste thermische Beanspruchung erfährt das Arbeitsstoffgemisch beim Austreiben des Arbeitsmittels, der Desorption. Bei diesem Vorgang wird das Medium bis zur Siedetemperatur erhitzt. Diese beträgt je nach Lösungskonzentration zwischen 125 und 160 °C. Hierbei darf keine chemische Reaktion stattfinden, die die ursprünglich gewünschten Eigenschaften des Stoffgemisches negativ beeinflusst und deren Funktionalität nicht mehr gewährleistet.

Da es sich bei der HTBWT um einen offenen atmosphärischen Kreisprozess handelt, ist ständig ein lokaler Kontakt im Absorber mit Rauchgas gegeben. Dabei kommen insbesondere RedOx - Reaktionen als mögliche Instabilitäten in Betracht. Vor diesem Hintergrund spielen die Oxidationsstufen der Metallionen in den Salzen eine entscheidende Rolle. Das Metallion sollte in der Lösung in vorliegender Form nicht mehrere Oxidationsstufen besitzen, wie es bei Hauptgruppenmetallen der Fall ist. Dieses Anzeichen auf Reaktionsfreudigkeit der Metallionen kann in dem chemischen Milieu bei den maximal vorliegenden Desorptionstemperaturen zu unerwünschten Oxidationen führen. Andere mögliche temperaturinduzierte oder temperaturbegünstigte chemische Reaktionen sind unter Beachtung des Rauchgaseinflusses abzuklären. Die Zusammensetzung der Abgase ist besonders bei Biomasse ohne genaue Kenntnis des konkreten Brennstoffs nicht abschätzbar. Es gilt auch für die chemische Beständigkeit ohne Berücksichtigung erhöhter Temperaturen, weswegen beide Fälle gemeinsam betrachtet werden müssen.

Unbedingt beachtenswert sind bei Biomasserauchgasen chlorhaltige und schwefelhaltige Bestandteile. Hierzu zählen speziell Salzsäure und Schwefelsäure, welche aufgrund der Anwesenheit von Wasser gebildet werden. Zusätzlich sollten unvollständig verbrannte organische und Spuren anorganischer Bestandteile Berücksichtigung finden. Stoffsysteme, die gegenüber starken Säuren nicht beständig sind, kommen für praktische Anwendungen nicht infrage.

Ein weiterer wichtiger Punkt ist die Korrosivität der Lösung. Diese sollte bei den jeweiligen Betriebsparametern möglichst keine korrodierende Wirkung gegenüber metallischen Komponenten ausüben, was beim Einsatz von hochkonzentrierten Salzlösungen immer kritisch ist. Besonders aggressiv sind Chloridionen, die die Oberfläche von Edelstählen angreifen und dort zu Lochfraßkorrosion führen. Deshalb kann der Einsatz solcher Stoffe unter gering belasteten Rauchgasen, wie sie bei der Verbrennung von Methan und Biomethan anfallen, ausgeschlossen werden. Hier kann der Eintrag von Chlorwasserstoff in die Arbeitslösung nahezu vernachlässigt werden

oder nur in geringsten Spuren über die für die Verbrennung erforderliche Außenluft in das Rauchgas und somit in den Prozess gelangen [BAC11].

3.2.5 Anforderungen bezüglich Umwelt, Sicherheit und Wirtschaftlichkeit

Zusätzlich kommt im Rahmen des Auswahlverfahrens den toxischen Merkmalen der Arbeitsstoffe hohe Priorität zu. So sollten Schwermetalle, Cyanverbindungen und Wasserschadstoffe darin möglichst nicht enthalten sein.

Ferner sollten auch die zukünftig erforderlichen Entsorgungsmöglichkeiten geprüft werden, die aufgrund der einsetzbaren Stoffe aufgewendet werden müssen und in den Komplex der Kostenproblematik fallen. Diese Problematik darf nicht unterschätzt werden, da resultierend aus der sehr unterschiedlichen Weltmarktverfügbarkeit enorme Preisdifferenzen (bis zu drei Zehnerpotenzen) für die unterschiedlichen chemischen Verbindungen bestehen. Weil die Arbeitslösung aufgrund der beschriebenen Verunreinigungen je nach Rauchgasqualität in regelmäßigen Zyklen ausgetauscht werden muss, ergibt sich im oberen Preissegment eine finanzielle Belastung, welche die wirtschaftliche Gesamtbilanz stark beeinträchtigt.

Konkrete Stoffe sollen im Anschluss abgehandelt werden. Die Auswahl wird danach getroffen, ob ein „Anfangsverdacht“ im Sinne der Anwendung und Verwendbarkeit besteht. Ein Anspruch auf Vollständigkeit kann für diese Betrachtung daher nicht bestehen. Vorrangig bewertet werden sollen Metallsalze, deren Metallionen, die zur ersten und zweiten Hauptgruppe gehören. Sie zeichnen sich durch hohe chemische und thermische Stabilität aus. Radioaktive Elemente sollen nicht Gegenstand der Diskussion sein, ebenso wird Beryllium infolge seiner Giftigkeit und des immensen Preises nicht betrachtet. Bleiben noch Natrium, Magnesium, Calcium, Kalium, Rubidium und mit Sonderstatus Lithium im Bewertungsverfahren, wobei letzteres aus finanziellen Gründen ausfällt, aber hervorragende Eigenschaften besitzt. Hinzu kommen noch einige erfolgsversprechende Nebengruppenelemente wie Zink, Eisen und Mangan.

Im folgenden Abschnitt werden je nach Eignung einzelne Gruppen von Salzen kurz vorgestellt und besonders aussichtsreiche Stoffe im Speziellen erläutert.

3.3 Alternative Arbeitsstoffsysteme für Erd- und Biogasrauchgase

Lithiumbromid-Wasser, wie bereits erwähnt, ist durch seine Aggressivität gegenüber metallischen Werkstoffen ungeeignet. Das ist charakteristisch für alle Bromide, die wegen starker korrosiver Wirkung und hoher Preise deshalb als Arbeitsstoffe entfallen.

Jodidverbindungen konnten nach entsprechenden Recherchen hinsichtlich ihrer physikalischen Eigenschaften durch verlustbringendes Verhalten im betrachteten Temperaturbereich ausgeschlossen werden [TIM60]. Analog zu Bromiden sind Fluoride aufgrund ihrer Reaktionsfreudigkeit für den Einsatz in der HTBWT nicht nutzbar.

Bei der Auswahl der Lösungen kommen Chloride wegen ihrer allgemeinen Stoffeigenschaften in Betracht. Sie sind aber ähnlich wie andere Halogenide gegenüber Metallen extrem aggressiv.

siv. Für die Behandlung von Methan- bzw. Biomethanrauchgasen sind sie nicht geeignet, da bei der Wahl der Anlagenwerkstoffe spezielle Randbedingungen berücksichtigt werden müssen, die im Vergleich zu Calciumnitrat wesentlich kostenintensiver und unbeherrschbarer sind. Bei Rauchgasen von festen biogenen Brennstoffen stellt jedoch die Gruppe der Chloride wegen der Anwesenheit von Chlor im Rauchgas eine mögliche Alternative zu Calciumnitrat dar. An dieser Stelle sei auf das Kapitel „Arbeitsstoffsysteme bei Biomasserauchgas“ hingewiesen, wo dieser Punkt speziell bearbeitet wird.

Carbonate und Sulfate sind löslichkeitsbedingt nicht verwendbar, da bei den gegebenen Temperaturen die Dampfdruckerniedrigung und die damit verbundene Taupunktverschiebung zu gering ausfielen. Wegen der schwachen Löslichkeit der meisten Phosphatverbindungen können auch diese keine Anwendung finden. Eine Ausnahme bildet Kaliumphosphat, welchem es aber bei niedrigen pH-Werten an chemischer Stabilität mangelt und das zu Kaliumhydrogenphosphat dissoziiert.

Als zu untersuchende Stoffgruppen kamen auch organische Lösungen in die engere Wahl. Bei Acetaten und Formiaten führt das Kriterium der thermischen Beständigkeit zum Ausschluss dieser Verbindungen. Diese würden im Desorptionsprozess kontinuierlich durch die Dampfphase ausgetrieben und die Prozessstabilität wäre auf Dauer nicht mehr gewährleistet.

Andere organische Verbindungen, die näher betrachtet wurden, waren Glykole. Ethylenglykol, das als Mono-, Di- und Triethylenglykol existiert, besitzt sehr gute hygroskopische Eigenschaften und ist zudem eine vollständige Löslichkeit in Wasser löslich. Wärmekapazität und Viskosität sind bezogen auf andere Salzlösungen niedriger, könnten aber durch Zumischung von Wasser verbessert werden. Leider mangelt es hier, wie auch bei anderen organischen Salzen, an thermischer Stabilität. Obwohl laut den Sicherheitsdatenblättern der Siedepunkt der Reinstoffe höher als 145 °C angegeben wird. Dennoch besteht die Gefahr, dass nicht vernachlässigbare Mengen an Ethylenglykol über die Dampfphase aus dem Absorptions- und Desorptionsprozess verlorengelangen und es damit zu einem Verlust an Lösung kommt. Je nach Größenordnung führt das nicht nur zu einem aufwändigen Aufbereitungsverfahren, sondern erfordert auch einen dauerhaften Zusatz an frischer Lösung, um den Prozess aufrechtzuerhalten. Dennoch ist der Einsatz von Glykolen und anderer organischer Verbindungen in der HTBWT generell nicht ausgeschlossen. Aber aufgrund der genannten Nachteile wurden sie nicht weiter untersucht. Weil bisherige Alternativen aus oben genannten Gründen nicht einsetzbar sind, wurden Nitratverbindungen als vielversprechend eingeschätzt. Immerhin hat sich Calciumnitrat mit seinen vorteilhaften Eigenschaften als Arbeitsstoff für offene Absorptionskreisprozesse bewährt. Es ist preiswert und am Markt gut verfügbar.

In der folgenden Tabelle 11 sind Dampfdrücke, Löslichkeiten und die entsprechende Taupunktverschiebung über gesättigten Nitratsalzlösungen für 40 °C, 60 °C und 70 °C zusammengefasst worden.

Tabelle 11: Wasserdampfpartialdrücke, Taupunktverschiebung und Konzentration ausgewählter gesättigter Nitratlösungen bei 1 bar und 40 °C, 60 °C und 70 °C [TIM60; VDI97; EWI37; APE07; EWI34; APE92; APE98; PAT92; APE06; APE02; VOI99]

chemischer Name	chemische Formel	Dampfdruck [mbar]			Taupunktverschiebung [K]			Sättigungskonzentration [Ma%]		
		40 °C	60 °C	70 °C	40 °C	60 °C	70 °C	40 °C	60 °C	70 °C
Silbernitrat	AgNO ₃	55,28	136,06	205,21	5,32	8,04	9,38	77,00	82,50	-
Calciumnitrat	Ca(NO ₃) ₂	10,67	33,26	55,89	32,09	34,19	35,13	66,22	78,15	78,20
Kaliumnitrat	KNO ₃	64,99	169,29	262,03	2,38	3,50	3,98	38,99	52,36	-
Magnesiumnitrat	Mg(NO ₃) ₂	35,75	80,26	111,46	12,97	18,43	22,05	45,80	67,00	-
Lithiumnitrat	LiNO ₃	43,30	71,50	113,80	9,66	20,60	21,64	61,30	63,60	66,22
Natriumnitrat	NaNO ₃	51,29	131,23	201,46	6,67	8,77	9,78	51,12	55,50	-
Ammoniumnitrat	NH ₄ NO ₃	38,63	84,26	114,92	11,64	17,50	21,45	73,89	80,58	84,03
Bleinitrat	Pb(NO ₃) ₂	67,41	176,07	272,86	1,70	2,67	3,07	40,97	46,81	-
Strontiumnitrat	Sr(NO ₃) ₂	60,62	158,49	245,72	3,65	4,88	5,42	47,00	48,30	49,70
Zinknitrat	Zn(NO ₃) ₂	11,76	7,10	10,00	30,65	57,92	63,03	67,90	87,66	89,80
Cadmiumnitrat	Cd(NO ₃) ₂	10,46	14,48	16,27	32,37	47,52	55,73	66,56	86,10	-
Nickelnitrat	Ni(NO ₃) ₂	672,21 (100 °C)			11,13 (100 °C)			54,30	61,99	63,95
Mangannitrat	Mn(NO ₃) ₂	9,33	17,33	25,33 (66 °C)	34,04	44,75	44,71	81,60	82,10	83,00
Cäsiumnitrat	CsNO ₃	7,08	18,88	29,31	37,97	43,42	46,31	32,07	45,59	-

Aus den Dampfdrücken wurden die jeweiligen Taupunkte und daraus die resultierende Taupunktverschiebung, die bei den jeweiligen Konzentrationen erreicht werden können, berechnet. Wie erwähnt, wirkt sich die Löslichkeit auch auf die Taupunktverschiebung aus. Ein Salz mit guten thermodynamischen Eigenschaften, bezogen auf die Partialdruckerniedrigung bei entsprechender Lösungskonzentration kann wegen seiner schlechten Löslichkeit nur eine geringe Verschiebung des Kondensationstemperaturniveaus bewirken. Während ein anderes Salz mit guter Löslichkeit und mäßigen hygroskopischen Eigenschaften ein vorteilhaftes Ergebnis liefert. So ein Salz kann auch als Beimischung eingesetzt werden. Die Löslichkeit ist stark temperaturabhängig, so dass die maximale Sättigung auch außerhalb eines angestrebten Betriebspunkts liegen kann. Zur Gegenüberstellung der verschiedenen Arbeitsstoffe und zur Abschätzung der Einsatzfähigkeit ist die Zuhilfenahme dieser Werte sinnvoll, zumal das Temperatur-Löslichkeitsverhalten im interessanten Temperaturbereich für die aufgeführten chemischen Verbindungen vergleichbar ist.

Wegen ihrer geringen Wasserdampfpartialdruckerniedrigung sowie ihrer geringen Löslichkeit scheiden einige Nitratsalze aus. Es verbleiben Cäsium-, Cadmium-, Zink- und Mangannitrat, die bessere Löslichkeits- und Dampfdruckwerte als das bisher eingesetzte Calciumnitrat erreichen. Da von Lösungen aus Cäsiumnitrat und besonders Cadmiumnitrat akute oder chronische Gesundheitsgefahren ausgehen können, müssen diese Stoffe ebenfalls verworfen werden. Lithiumnitrat besitzt zwar ähnlich gute Eigenschaften wie Calciumnitrat, ist jedoch aufgrund der geringen Verfügbarkeit am Markt und wegen hoher Preise auszuschließen. Interessant für eine genauere Betrachtung sind Mangannitrat und Zinknitrat.

3.3.1 Zinknitrat

Für den Entwurf des $\log p - 1/T$ Diagramms in Abbildung 20 wurden Messwerte von Ewing und Guyer [EWI38] verwendet. Zinknitrat zeichnet sich durch eine hohe Dampfdruckerniedrigung aus. Bei

einer Temperatur von 50 °C und einer Salzkonzentration von ca. 80 Ma-% kann der Wasserdampfpartialdruck auf ca. 6 Millibar gesenkt werden. Das entspricht einer relativen Feuchte des Rauchgases von rund fünf Prozent. Bei 70 Ma-% ergibt sich immerhin noch eine relative Feuchte von 14 Prozent. Im Vergleich zu Calciumnitrat halbiert sich der Wert der relativen Feuchte. Das macht Zinknitrat hinsichtlich der Entfeuchtung interessant. Zumal aus Abbildung 21 auch eine bessere Löslichkeit gegenüber Calciumnitrat erkennbar ist.

Zinknitrat besitzt im Vergleich zu Calciumnitrat ein wesentlich größeres Lösungsfeld, so dass bei gleicher Prozesstemperatur eine Erhöhung der Arbeitskonzentration auf über 80 Ma-% möglich ist, ohne dass eine Kristallisation der Lösung eintritt. Damit wäre eine Erhöhung der Arbeitskonzentration von 10 Ma-% gegenüber Calciumnitrat erreichbar. Durch die stärkere Dampfdruckerniedrigung von Zinknitrat kann im Vergleich zu Calciumnitrat die gleiche Entfeuchtung auf höherem Temperaturniveau erfolgen. Die Konzentration der armen Lösung, die für den Desorptionsprozess festgelegt wird, kann mit 86 Ma-% gewählt werden. Dadurch ist eine wesentlich höhere Siedetemperatur von über 180 °C, im Gegensatz zu ca. 138 °C bei einer Calciumnitratlösung, zu erwarten. Dafür wäre dann aber auch Sattedampf mit einem Druck von über 10 bar für den Desorber erforderlich.

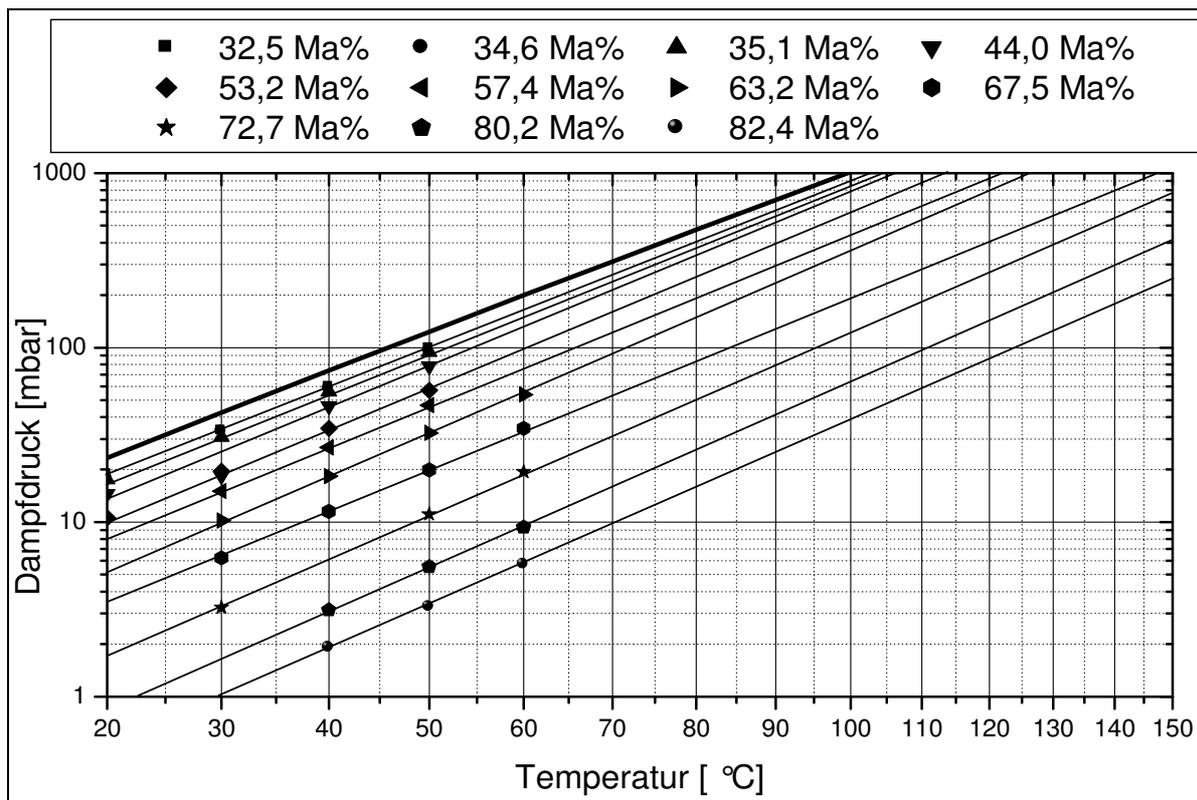


Abbildung 20: Arbeitsdiagramm für das Stoffsystem Zinknitrat-Wasser extrapoliert [Ew138]

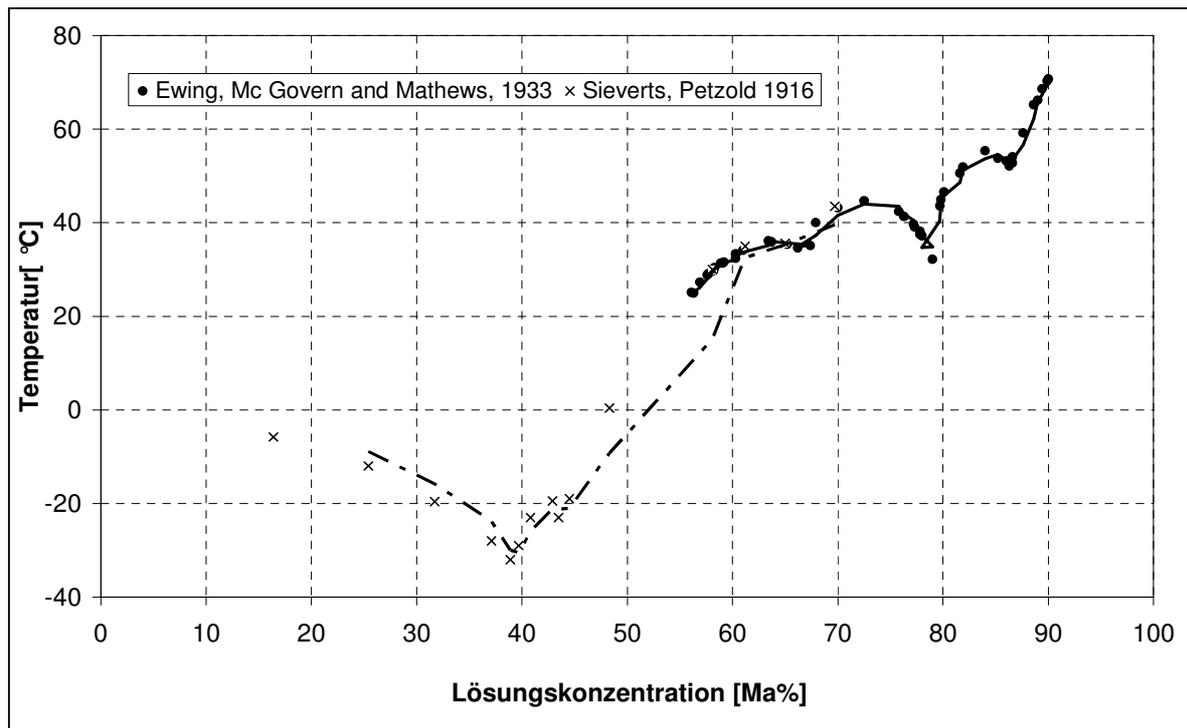


Abbildung 21: Löslichkeitsdiagramm für Zinknitrat in Wasser bei 1 bar [EW132; TIM60]

3.3.2 Mangannitrat

Die Werte für das Arbeitsdiagramm der wässrigen Mangannitratlösung, die in Abbildung 22 dargestellt sind, wurden Ewing entnommen und sind für Temperaturen über 50 °C extrapoliert worden [EW142]. Im Vergleich zu Zinknitrat besitzt Mangannitrat ein etwas kleineres Lösungsfeld. Dadurch wird der Transformationseffekt und somit die Entfeuchtung des Rauchgases nicht so wirksam wie bei Zinknitrat. Durch die Dampfdruckabsenkung ergibt sich eine Siedetemperatur von 170 °C der armen Lösungskonzentration von 83 Ma-%. In Abbildung 23 ist das Löslichkeitsdiagramm für Mangannitrat dargestellt. Daraus ist erkennbar, dass Mangannitrat eine etwas geringere Löslichkeit als Zinknitrat, jedoch eine höhere als Calciumnitrat (siehe Abbildung 19) aufweist. Wie bereits angedeutet, beeinflusst die Dichte der Arbeitslösung die Leistungsaufnahme der Pumpe. Im folgenden Diagramm sind die Dichten von Calciumnitrat, Mangannitrat und Zinknitrat in Abhängigkeit der Salzkonzentration für eine Temperatur von 50 °C aufgezeigt. Aus der Abbildung 24 ist zu erkennen, dass Zinknitrat die größte Dichte hat und damit das geringste spezifische Volumen besitzt. Die Dichte bei 70 Ma-% beträgt bei Calciumnitrat 1780 kg/m³, bei Mangannitrat 1820 kg/m³ und bei Zinknitrat 1900 kg/m³. Somit liegt die Dichte ca. 7-8 Prozentpunkte höher als bei Calciumnitrat. Die Differenz der Dichten bleibt auch bei höheren Temperaturen konstant. Insgesamt sind die Unterschiede relativ gering.

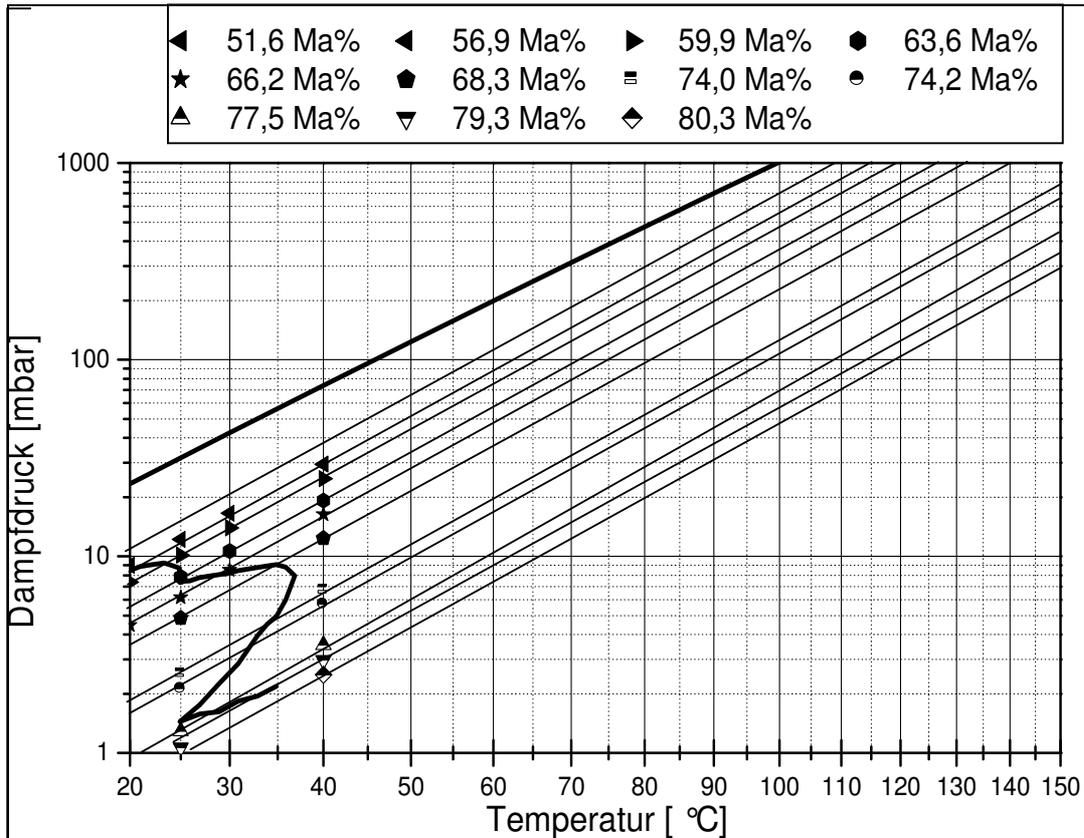


Abbildung 22: Arbeitsdiagramm für das Stoffsystem Mangannitrat-Wasser extrapoliert [EWI42]

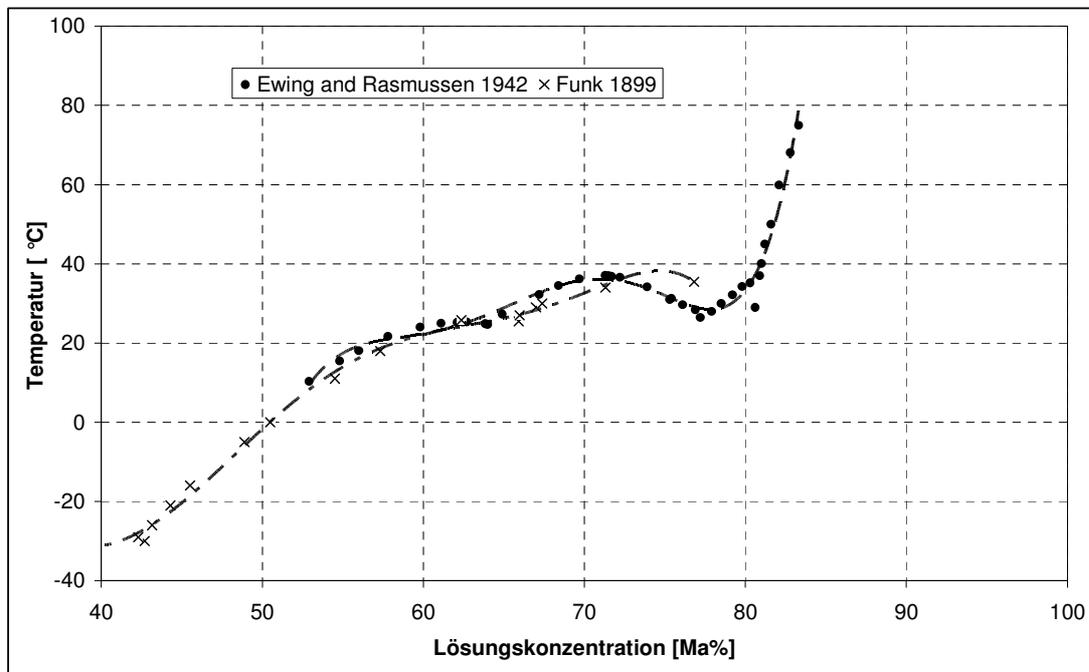


Abbildung 23: Löslichkeitsdiagramm für Mangannitrat in Wasser bei 1 bar [EWI42, FUN99]

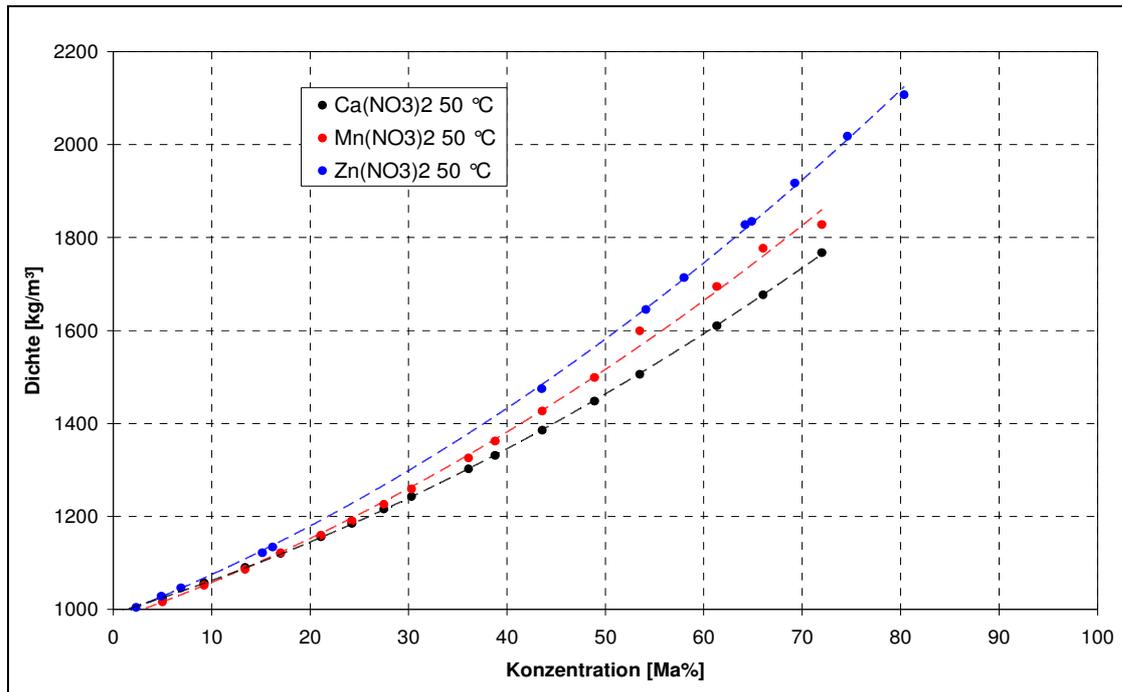


Abbildung 24: Dichte für wässrige Calciumnitrat-, Mangannitrat- und Zinknitratlösungen bei 50 °C und 1 bar [ZDA75; JAI85; TIM60]

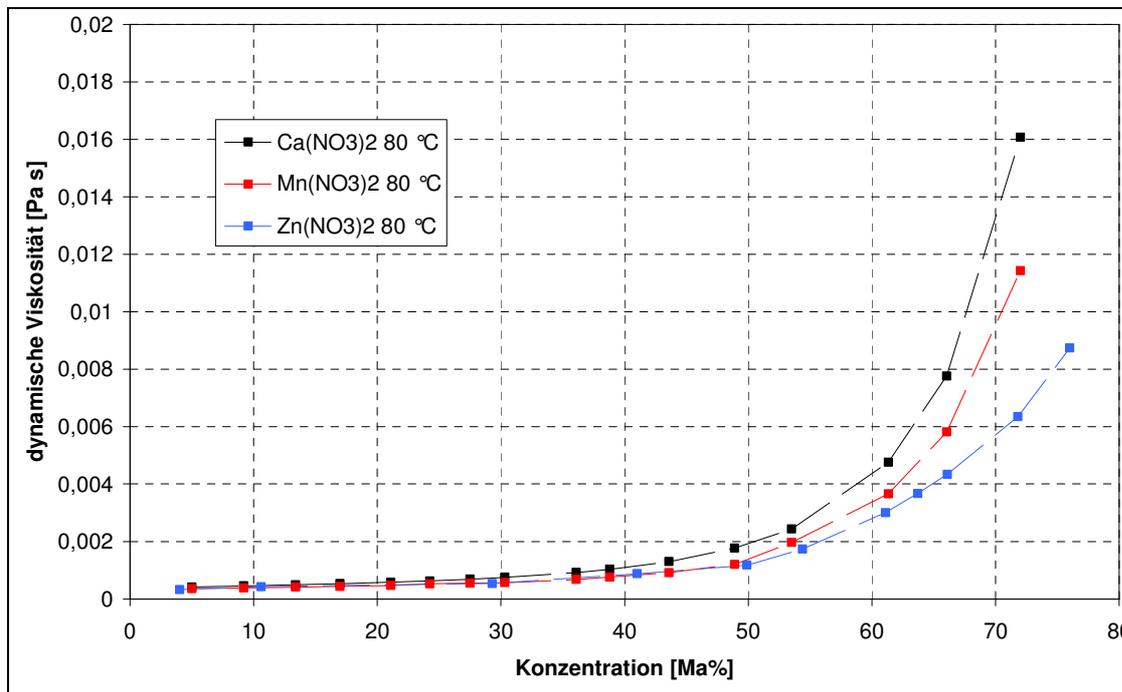


Abbildung 25: Dynamische Viskosität für wässrige Calciumnitrat-, Mangannitrat- und Zinknitratlösungen bei 80 °C und 1 bar [ZDA75; JAI85; TIM60]

In Abbildung 25 wurde die dynamische Viskosität für die Temperatur von 80 °C aufgetragen. Grundlage bildeten experimentell ermittelte Daten, die für die verschiedenen Stoffe vorlagen. Mangannitrat weist bei gleicher Konzentration zwar eine höhere Viskosität als Zinknitrat auf, aber im Vergleich zu der bisher im Einsatz befindlichen Calciumnitratlösung ist diese niedriger. Zinknitrat hat die geringste Viskosität von allen drei betrachteten Stoffsystemen. Deshalb ist davon auszugehen, dass sich mit einem Wechsel zu Zink- oder Mangannitratlösung Stoff- und Wärmeübertragung verbessern werden. Dadurch kann bei Zinknitrat eine kleinere Absorberhöhe bei gleichem Rauchgasvolumenstrom ausreichen, denselben Stoffübergang wie die Calciumnitratlösung zu gewährleisten. Diese Tendenz zeigt sich auch bei Mangannitrat, jedoch fällt dieser positive Effekt wesentlich geringer aus. Umgekehrt könnte beim Versuch mit Zinknitrat- und Mangannitratlösung bei gleicher Absorbergröße ein höherer Rauchgasvolumenstrom behandelt werden, da sich der zu erwartende Druckverlust im Absorber verringert.

Im folgenden Abschnitt sind die wichtigsten physikalischen, chemischen sowie weitere relevante Stoffeigenschaften dieser drei Nitratlösungen zusammengefasst. In Tabelle 12 sind diese für die Temperatur von 50 °C aufgelistet. Als Arbeitskonzentration ist jene gewählt worden, die sich bei oben genannter Temperatur und einem Sicherheitsaufschlag von fünf Kelvin ergab. Die Konzentration der armen Lösung wurde aufgrund der Löslichkeit bei der minimal möglichen Temperatur am Austritt des regenerativen Wärmeübertragers von 70 °C bei Einhaltung eines Sicherheitsabstandes von 5 Ma-% zur Kristallisationsgrenze festgelegt. Diese kann wegen unterschiedlicher Lösungseigenschaften variieren. Deshalb muss die Arbeitskonzentration der Mangannitratlösung 75 Ma-% betragen, da im Desorber unter den gegebenen Restriktionen eine maximale Konzentration von 78 Ma-% möglich ist. Diese Konzentrationen, die hier festgelegt worden sind, werden im weiteren Verlauf als reiche Lösungen bezeichnet.

Tabelle 12: Übersicht und Vergleich der Stoffeigenschaften bei $t = 50\text{ °C}$ und $p = 1\text{ bar}$ von $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ und $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$

Parameter		$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ $\xi_{\text{Lsg}} = 70\text{ Ma-\%}$	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ $\xi_{\text{Lsg}} = 75\text{ Ma-\%}$	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ $\xi_{\text{Lsg}} = 80\text{ Ma-\%}$
Wasserdampfpartialdruck	[mbar]	35	9	5,6
Wasserdampftaupunkttemperatur	[°C]	26,31	5,4	-1,31
Dichte	[kg/m ³]	1736,08	1802,6 (72 Ma-%)	2107,1
dynamische Viskosität	[mPas]	54,5	27,85 (72 Ma-%)	15,31 (76 Ma-% und 60°C)
Kristallisationsgrenze	[Ma-%]	77	81,6	81,4
Toxizität		ja	ja	nein
Wassergefährdungsklasse		1	1	3
Lösungskonzentration nach Desorption	[Ma-%]	73	78	85
Lösungsumlauf f	[-]	24,33	26,0	17,0

Der notwendige Lösungsumlauf f , der sich für die Desorption des absorbierten Wasserdampfes ergibt, kann mit Gleichung (23) errechnet werden. Demzufolge ist das Erhitzen einer geringeren

Menge an reicher Lösung erforderlich. Im Desorber muss weniger Dampf zur Erwärmung bis zum Siedepunkt der Lösung verwendet werden. Weiterhin werden die zu übertragenden Wärmeleistungen und die damit einhergehenden thermodynamischen Verluste im regenerativen Wärmeübertrager minimiert.

Aufgrund der erzielten theoretischen Ergebnisse mit Mangan- und Zinknitrat wurden weitere Untersuchungen im Labormaßstab durchgeführt, um die thermische und chemische Stabilität mit Blick auf die zu erwartenden hohen Temperaturen für die im Kreisprozess notwendige Desorption zu prüfen. Hierzu sind im Labor Experimente mit einem Rotationsverdampfer durchgeführt worden.

Die Lösung wird im Verdampfungskolben durch ein Ölbad bis auf die eingestellte Siedetemperatur erhitzt. Der dabei entstehende Wasserdampf gelangt in den Intensivkühler, an dessen Schrägrohren er kondensiert und anschließend durch die Gravitationskraft in das Auffangbehältnis fließt. Beim Experimentieren wurde auf den Vakuumschluss verzichtet, um den Prozessdruck von einem bar zu realisieren. Die durch den Rotor induzierte gleichmäßige Bewegung der Verdampfer- und Kühlereinheit verhindert den Siedeverzug und damit lokal begrenzte Siedevorgänge. Am Anfang ist zu Vergleichszwecken eine 200 ml 50 Ma-% Calciumnitratlösung untersucht worden. Der Motor wurde mit 120 Umdrehungen pro Minute eingestellt und das Ölbad auf 145 °C erhitzt. Die Lösung begann bei 110 °C zu sieden und dabei verdampfte kontinuierlich Wasser. Dadurch stieg die Konzentration der Lösung an. Bei einer Siedetemperatur von 140 °C, wurden nach einer Dauer von 10 Minuten, circa 20 ml Kondensat aus dem Auffangbecher entnommen und pH-Wert sowie elektrische Leitfähigkeit, als Indikatoren für den Salzgehalt des ausgetriebenen Wassers bestimmt. Es sind der pH-Wert 4,8 und die elektrische Leitfähigkeit 23,5 $\mu\text{S}/\text{cm}$ gemessen worden. Die im Kondensat befindliche Nitratkonzentration ergab einen Wert von 0,75 mg/l, das bedeutet rund ein Promille der Gesamtkonzentration. Dieses Ergebnis zeigt eine sehr geringe und nahezu vernachlässigbare Mitnahme von Nitraten in die Dampfphase bei dem im Labor simulierten Desorptionsprozess.

Im Rahmen dieser Untersuchungen sind anschließend Mangannitrat- und Zinknitratlösung erhitzt und aufkonzentriert worden. Es wurden ebenfalls Lösungen von 200 Milliliter mit einer Konzentration von 50 Ma-% hergestellt. Die anfallenden Kondensate sind bei unterschiedlichen Siedetemperaturen nach oben festgelegtem Zyklus von 10 Minuten entnommen und beprobt worden. Es zeigten sich ab einer Temperatur von 150 °C Zersetzungserscheinungen der Mangannitrat- als auch der Zinknitratlösungen. Beim Austreiben von Wasser aus der Mangannitratlösung entstand Manganoxyd (MnO_2), auch Braunstein genannt. Des Weiteren wurde eine große Menge Nitrat mit der Dampfphase ausgeschleust, so dass im Kondensat Salpetrige Säure entstand.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 13 aufgeführt. Bei Anwendung von Zinknitrat entsteht analog zu Mangannitrat unter Abspaltung des Nitratmoleküls Zinkoxid, welches nicht wasserlöslich ist und weiß aussieht.

Tabelle 13: Analysenwerte der anfallenden Kondensate bei Experimenten mit Calciumnitrat-, Mangannitrat- und Zinknitratlösung

Parameter	Einheit	Ca(NO ₃) ₂	Mn(NO ₃) ₂ Probe 2	Zn(NO ₃) ₂ Probe 3	Zn(NO ₃) ₂ Probe 4
Siedetemperatur	[°C]	140	150	140	170
pH-Wert	[-]	3,3	2,38	2,8	1,4
elektrische Leitfähigkeit	[mS/cm]	222	1.650	620	11.940
Nitrat	[mg/l]	30	279	90	2.212
spezifischer Verlust	[kg/a]	60	558	180	4424

Die Messergebnisse zeigen, dass mit zunehmender Desorptionstemperatur vermehrt Nitratmoleküle zersetzt bzw. flüchtig werden und in die Dampfphase bzw. in das Kondensat übergehen. Die Verlustrate wird berechnet aus dem durchschnittlichen Kondensatanfall von 2000m³ pro Jahr der HTBWT-Pilotanlage im Heizkraftwerk Berlin-Buch. Dabei wird unterstellt, dass die Wärmeleistung für alle drei Stoffsysteme gleich ist und aufgrund der besseren Entfeuchtung von Mangan- und Zinknitrat entsprechend weniger Rauchgas behandelt werden muss.

Anhand des spezifischen Verlustes wird besonders bei Einsatz von Zinknitratlösung deutlich, dass wegen zwei Gramm pro Liter Kondensat durch Hochrechnung über 4000 kg Nitrat pro Jahr verlorengehen. Deshalb ist kein stabiler offener Absorptionskreisprozess gewährleistet. Um den künftigen Einsatz dieser Lösungen nicht komplett auszuschließen, kann mittels Vakuumbetrieb die für die thermische bzw. chemische Zersetzung kritische Temperatur abgesenkt werden. Um die Kondensationsenthalpie als Nutzwärme bei ca. 80 °C zur Verfügung stellen zu können, wird der Druck nur auf 0,5 bar abgesenkt. Das bedingt durch eine im ständigen Betrieb befindliche Vakuumpumpe einen apparatetechnischen Mehraufwand. Sie ermöglicht aber die Beheizung mit Dampf geringeren Druckes. Nachteil ist hierbei, dass durch die Absenkung des Druckniveaus auch die Siedetemperatur des Wasserdampfes unter 100 °C herabgesetzt wird, was bei der Auskopplung der Wärme berücksichtigt werden muss.

Nachdem die vielversprechenden Stoffsysteme, wie Mangannitrat und Zinknitrat, aufgrund thermischer Instabilität bei den zur Zeit ausgeführten Desorberdrücken von einem bar aus der experimentellen Ergebnissen ausscheiden mussten, sind keine weiteren Salze gefunden worden, die bei näherer Betrachtung hinsichtlich Löslichkeit und Dampfdruckerniedrigung bessere Eigenschaften als Calciumnitrat haben.

3.3.4 Drei- und Mehrstoffsysteme

Bisher wurde im konkreten Fall immer von Zweistoffsystemen bestehend aus dem Arbeitsmittel Wasser und einem Salz ausgegangen, für welche die größtenteils gesicherte empirische Daten in ausreichendem Maß vorliegen. Das ist aber bei Dreistoffsystemen sehr selten und bei sonstigen Mehrstoffsystemen in der Regel nie der Fall. Drei- und Mehrstoffsysteme sind für weitere mögliche Verbesserungen in offenen Absorptionskreisprozessen außerordentlich interessant, da man

womöglich die Vorteile verschiedener Komponenten verknüpfen und damit die Nachteile eventuell reduzieren kann. Allerdings liegen ganz spezielle Bedingungen bei Untersuchungen von Drei- und Mehrstoffverbindungen vor.

Beispielsweise wäre ein Salz mit sehr guten Partialdruckeigenschaften, aber mit mittlerer Lösbarkeit durch einen Stoff mit hoher Löslichkeit, aber dafür schlechteren thermodynamischen Eigenschaften optimal ergänzbar, wenn dadurch insgesamt eine hohe Salzkonzentration und damit eine hohe hygroskopische Wirkung erreichbar würde. Durch Zumischung weiterer leichtlöslicher Nitrate besteht grundsätzlich die Möglichkeit, die thermodynamischen Eigenschaften der aus den bisherigen Ergebnissen für gut befundenen Calciumnitratlösung zu verbessern. In einem Bericht von Storckenmaier ist das Stoffsystem Lithiumnitrat-Kaliumnitrat-Natriumnitrat-Wasser näher untersucht worden und es konnten wesentlich höhere Gemischkonzentrationen erreicht werden, als das mit Einzelkomponenten der Fall gewesen wäre [STO01]. Das bedeutet, dass das mögliche Temperaturniveau der Nutzwärmeabgabe bei gleicher Entfeuchtung des Rauchgases erhöht wird. Dafür stehen speziell Natrium-, Kalium-, Lithium- und Magnesiumnitrat zur Diskussion. Von den aufgeführten Stoffen entfällt Lithiumnitrat aufgrund vorher schon genannter Kriterien. Die thermische Stabilität ist auch bei diesen Lösungen ein wichtiges Problem.

Tabelle 14: Übersicht und Vergleich der Stoffeigenschaften möglicher Additive bei $t = 50\text{ °C}$ und $p = 1\text{ bar}$

Parameter		$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ $\xi=70\text{ Ma-}\%$	NaNO_3 $\xi=48\text{ Ma-}\%$	KNO_3 $\xi=40\text{ Ma-}\%$	LiNO_3 $\xi=57\text{ Ma-}\%$	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ $\xi=40\text{ Ma-}\%$
Wasserdampfpartialdruck	[mbar]	26,3	60,11	104,7	37,8	72,52
Wasserdampftaupunkttemperatur	[°C]	21,6	35,8	46,32	27,62	39,27
Dichte	[kg/m ³]	1736	1427	1304	1360 (bei 110 °C)	1362 (bei 20 °C)
Dynamische Viskosität	[mPas]	54,5	1,79 (bei 32 Ma-%, 18 °C)	5,02 (bei 35 Ma-%, 46 °C)	2,8 (bei 110 °C)	1,0 (bei 45 %)
Kristallisationsgrenze	[Ma-%]	73	53	46	61	46
Siedetemperatur	[°C]	126	111,5	104	124	108
Toxizität		nein	nein	nein	nein	nein
Thermische Stabilität		ja	ja	ja	ja	Ja
Wassergefährdungsklasse		1	1	1	1	1
Preis		+	+	+	-	+
Verfügbarkeit		+	+	+	-	+

In Tabelle 14 sind die wichtigsten physikalischen Daten einiger möglicher Additive aufgeführt. Bei einer minimalen Prozesstemperatur von 50 °C ergaben sich die daraus abgeleiteten Arbeits-

konzentrationen der Lösungen. Alle Stoffe besitzen schlechtere Löslichkeiten sowie eine geringere Dampfdruckerniedrigungen als Calciumnitrat. Für Mischungen bestehend aus der Basislösung Calciumnitrat und dem jeweiligen Additiv wurden zu Beginn veröffentlichte Literaturwerte als Validierungsgrundlage herangezogen. Anschließend wurde die Eignung der Salze beurteilt. Diese Ergebnisse sind im folgenden Abschnitt beschrieben.

Calciumnitrat – Natriumnitrat – Wasser

In Abbildung 26 wurden die Dampfdruckerniedrigungen des Dreistoffsystems Calciumnitrat-Natriumnitrat-Wasser bei 25 °C mit verschiedenen Konzentrationen zwischen 14 und 22 Ma-% untersucht und in ein Diagramm aufgetragen. Leider lassen sich hier keine eindeutigen Schlussfolgerungen auf hohe Konzentrations- und Temperaturbereiche erkennen, die im Transformationsprozess der HTBWT anzustreben wären.

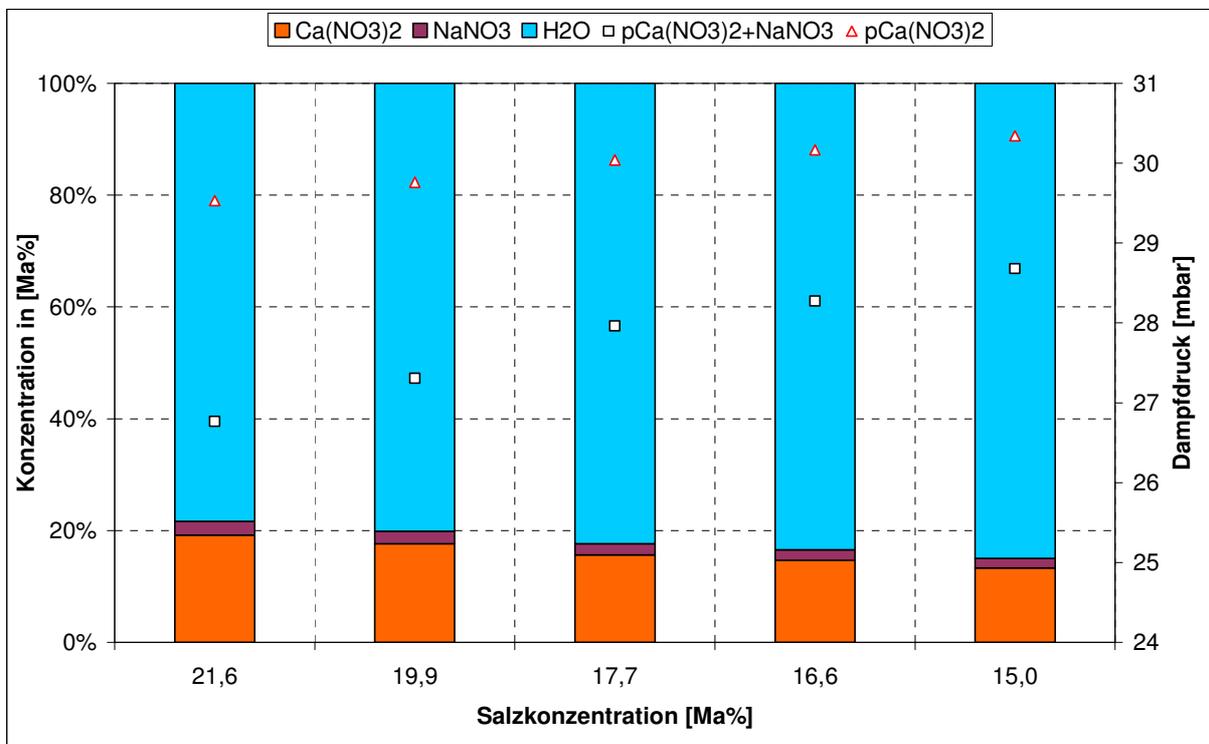


Abbildung 26: Zusammensetzung und Wasserdampfpartialdrücke in Abhängigkeit der Salzkonzentrationen für Ca(NO₃)₂ - NaNO₃ - H₂O bei gleichem Massenverhältnis und 25 °C [KIR63]

Die roten Dreiecke stellen die unterschiedlichen Dampfdrücke für reine Calciumnitratlösung dar. Die schwarze Vierecke zeigen die aus der Quelle ermittelten Werte, die den entsprechenden Dampfdruck von Calciumnitratlösung noch weiter herabsetzen. Trotz der gering konzentrierten Basislösung führt die Hinzugabe der Komponente Natriumnitrat zur Dampfdruckabsenkung um 2 Millibar. Das entspricht einer zusätzlichen Taupunkterniedrigung von 1,6 Kelvin. Das Massen-

verhältnis, der Quotient aus den Massenanteilen des Calciumnitrats und den Massenanteilen des Natriumnitrats, ist bei allen Messpunkten identisch und beträgt 7,8.

Calciumnitrat – Kaliumnitrat – Wasser

Aus der Arbeit von Jakimov wurde das Stoffsystem Calciumnitrat-Kaliumnitrat-Wasser bei einer Temperatur von 25 °C untersucht [JAK69]. Für verschiedene Zusammensetzungen wurden die Wasserdampfpartialdrücke aus den Wasseraktivitätskoeffizienten bestimmt. In Abbildung 27 sind nur die Punkte der Literaturquelle entnommen worden, die bei hoher Calciumnitratkonzentration und geringer Zumischung von Kaliumnitrat vorlagen.

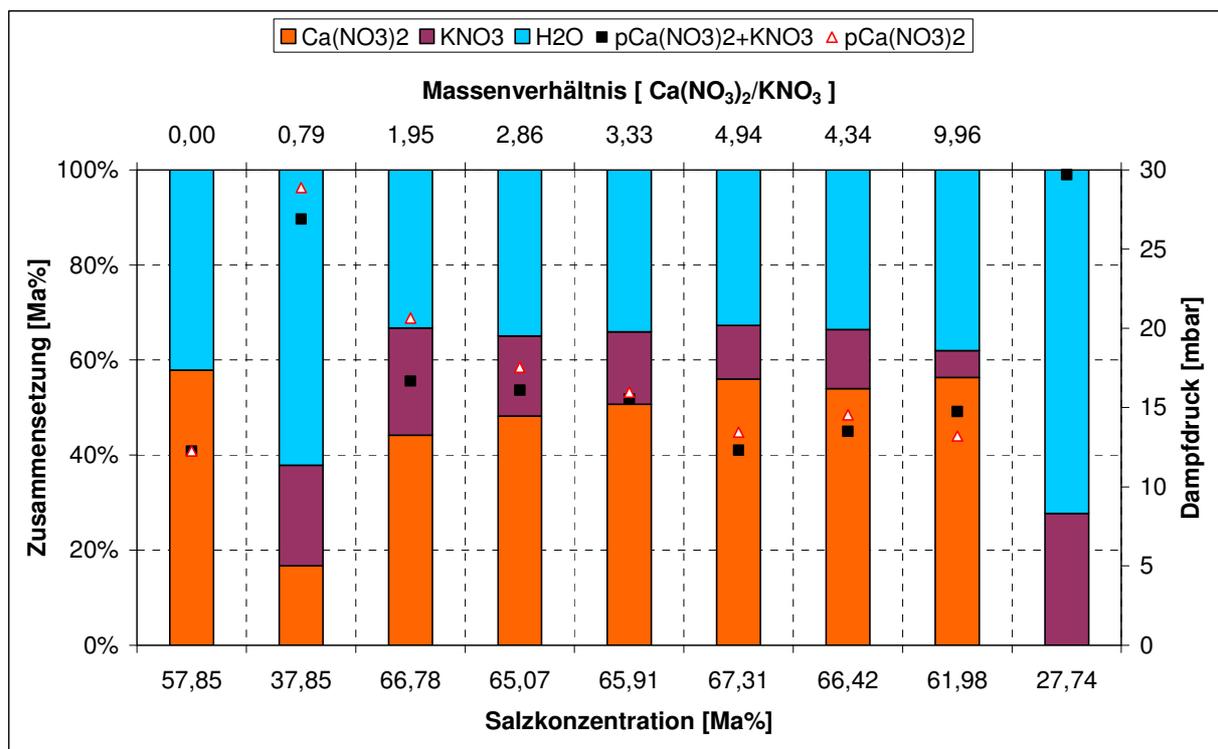


Abbildung 27: Zusammensetzung und Wasserdampfpartialdrücke in Abhängigkeit der Salzkonzentrationen und des Massenverhältnisses für Ca(NO₃)₂ - KNO₃ - H₂O bei 25 °C [JAK69]

Aus den Ergebnissen ist keine weitere Herabsenkung des Wasserdampfpartialdruckes von reiner gesättigter (57,85 Ma-%) Calciumnitratlösung bei einer Temperatur von 25 °C ersichtlich. Aufgrund der höheren Löslichkeit von Calciumnitrat gehen neben den rund 56 Ma-% zusätzlich 11 Ma-% Kaliumnitrat in Lösung, so dass eine Gesamtsalzkonzentration von 67,31 Ma-% erreicht werden kann. Dieser Effekt ist für die Verbesserung des Stoffsystems Calciumnitrat vernachlässigbar. Im Vergleich zur Natriumnitratzumischung lässt sich die Taupunktverschiebung hier nicht weiter steigern, was auf einen geringeren Dampfdruck von Kaliumnitrat gegenüber Natriumnitrat zurückzuführen ist (siehe Tabelle 14). Für weitere Aussagen in dem interessanten Temperatur-

und Konzentrationsbereich sind Experimente für das Stoffsystem Calciumnitrat-Natriumnitrat-Wasser durchgeführt worden, die im Anschluss beschrieben werden.

3.3.5 Experimentelle Untersuchungen zu Dreistoffsystemen

Wie aus der Literaturrecherche ersichtlich, hat sich das Stoffsystem Calciumnitrat-Natriumnitrat als vielversprechend herausgestellt, das deshalb eine nähere Betrachtung im Labor erfordert. Dazu wurde eine Basislösung aus Calciumnitrat nahe der Sättigungskonzentration hergestellt, um den Effekt der Lösungsfelderweiterung zu testen und somit die Löslichkeitsgrenzen der Gemischlösung festzustellen. Zusätzlich wurde die relative Feuchte über der Lösung mit Hilfe eines Feuchtesensors bestimmt und der daraus resultierende Dampfdruck errechnet. Die Genauigkeit des Messgerätes ist mit $\pm 2,5\%$ relative Feuchte angegeben. Für die Experimente sind der nahezu gesättigten Basislösung die jeweilige festgelegte Dosis von Natriumnitrat in kristalliner wasserfreier Form nacheinander zugemischt, die Löslichkeit beobachtet und die relative Feuchte gemessen worden.

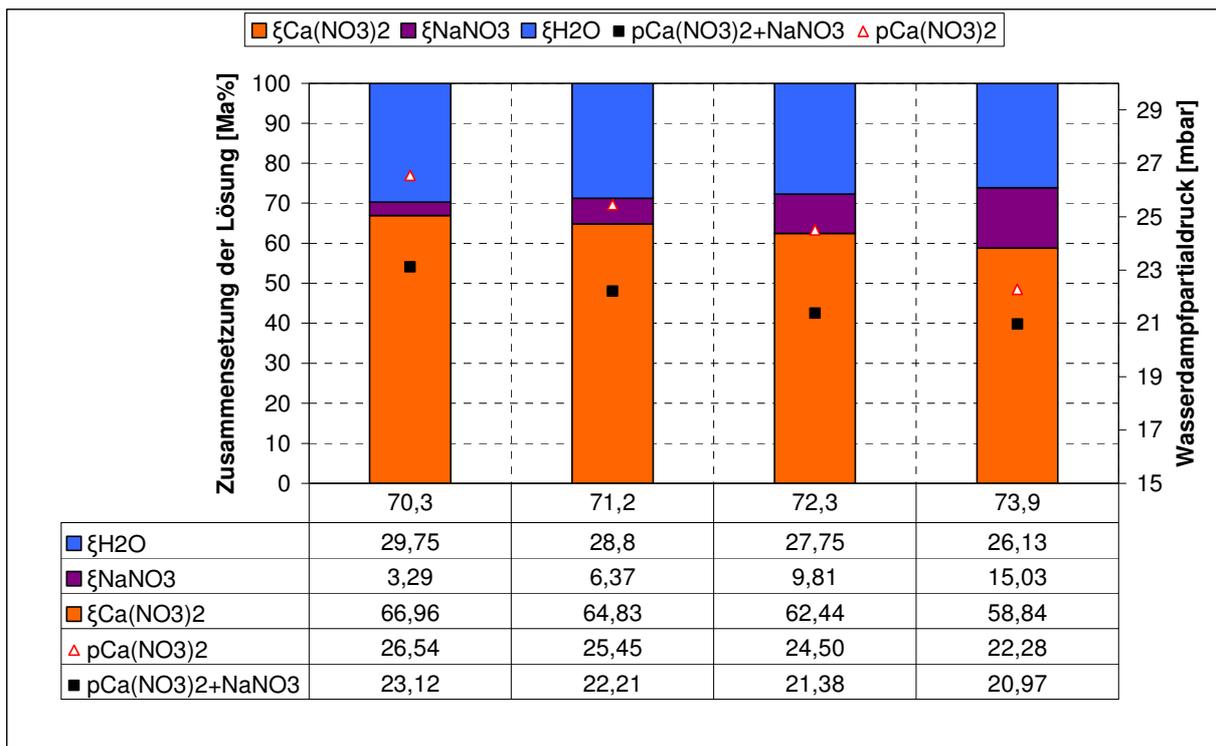


Abbildung 28: Lösungszusammensetzungen und gemessene Wasserdampfpartialdrücke für $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ - NaNO_3 - H_2O bei 50 °C und 1 bar

In folgendem Versuch wurde einer $69,2\text{ Ma}\%$ -igen Calciumnitratlösung bei einer Temperatur von 50 °C und unter atmosphärischem Druck jeweils eine definierte Menge an Natriumnitrat zugegeben, bis die Lösungsgrenze für diese Gemischkonzentration und deren Zusammensetzung erreicht war. Die Untersuchung des Dreistoffsystems Calciumnitrat-Natriumnitrat-Wasser zeigt

folgende Ergebnisse (Abbildung 28). Hier ist zu sehen, dass die Löslichkeit von Natriumnitrat in der Basislösung zunimmt. Bedingt durch eine geringe Anfangskonzentration des Basissalzes ist kein deutlich besserer Effekt als bei reiner Calciumnitratlösung eingetreten. Durch den Zusatz konnte eine Dampfdruckerniedrigung erreicht werden, die im Mittel drei Millibar beträgt. Infolge der abnehmenden dampfdruckbestimmenden Calciumnitratkonzentration durch weitere Natriumnitratzumischung wird die Dampfdruckerniedrigung geringer. Daher muss mit höherer Calciumnitratkonzentration, nahezu Sättigungskonzentration, in der Ausgangslösung begonnen werden.

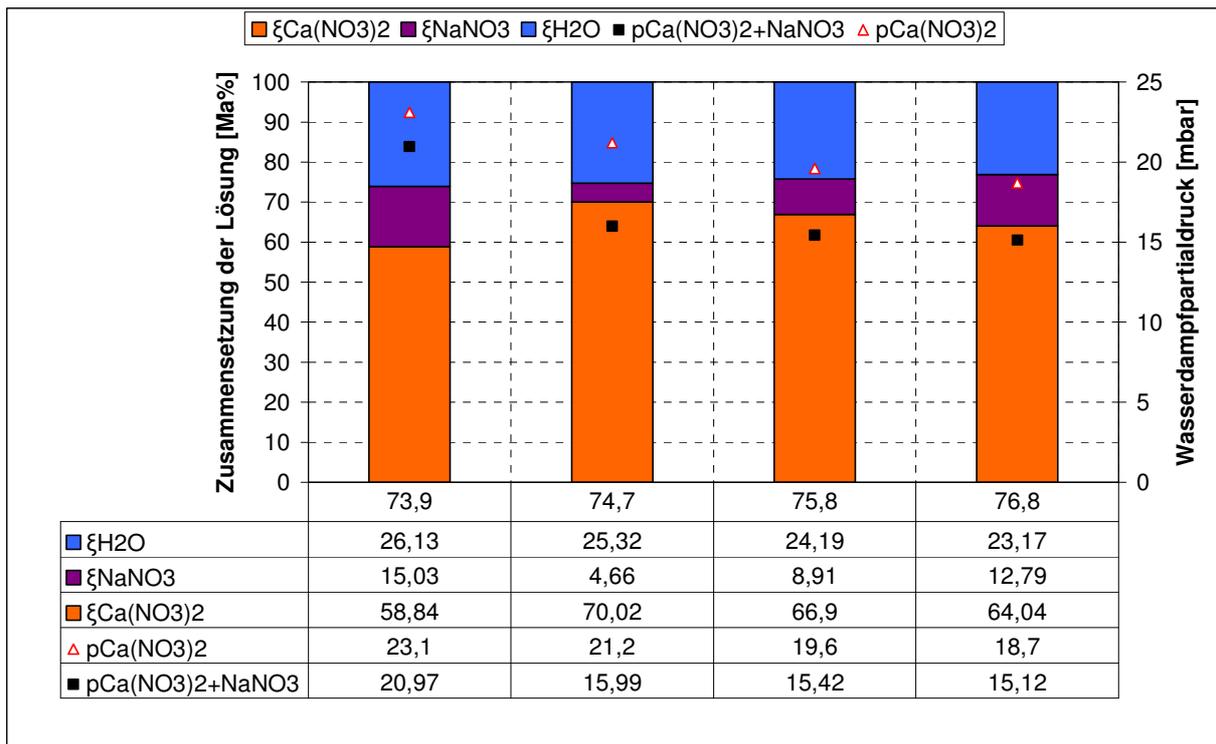


Abbildung 29: Lösungs- und Dampfdruckdaten für $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ - NaNO_3 - H_2O bei 50 °C und 1 bar

In Abbildung 29 sind die Gemischzusammensetzungen und die aus den relativen Feuchten errechneten Wasserdampfdrucke bei höherer Basiskonzentration von $73\text{ Ma}\%$ sowie mit einer Temperatur von 50 °C und dem Druck von einem bar dargestellt. Als Vergleich zum Gemisch sind die entsprechenden Wasserdampfdrucke der reinen Calciumnitratlösung bei den Gesamtsalzkonzentrationen miteingezeichnet. Der Effekt der Dampfdruckerniedrigung durch Zumischung von Natriumnitrat ist bei hohen Konzentrationen wesentlich höher als bei der zuvor verwendeten niedrigeren Konzentration. Die Dampfdruckerniedrigung wurde von drei Millibar auf über sechs Millibar gesteigert. Ursache für die Dampfdruckabsenkung ist der Überschuss der Basislösung, die den Hauptanteil der Dampfdruckabsenkung ausmacht. Der zugemischte Teil bewirkt bei idealer Zusammensetzung des Gemisches eine deutliche Verbesserung. Schlussfol-

gernd bedeutet das, dass in einer niedrig konzentrierten Calciumnitratlösung eine geringe Menge an Natriumnitrat einen schwächeren Einfluss hat als in einer nahezu gesättigten Lösung.

Folglich kann aus den Ergebnissen das Stoffsystem Calciumnitrat-Natriumnitrat-Wasser als aussichtsreiche Variante zu Calciumnitrat-Wasser bei Anwendung in offenen Kreisprozessen gelten. Deshalb ist in der Pilotanlage bei laufendem Betrieb der Calciumnitratlösung eine definierte Menge an Natriumnitrat zugemischt worden. Die Experimente werden im nächsten Kapitel detailliert beschrieben. Wie aus Tabelle 15 ersichtlich, wurden zu Beginn in einer 4,3 Kubikmeter 67 Ma-%-igen Calciumnitratlösung 225 Kilogramm Natriumnitratsalz aufgelöst, bis sich eine Gesamtsalzkonzentration von 68,34 Ma-% einstellte. Anschließend erfolgte eine Erhöhung der Lösungskonzentration der Basiskomponente, um den Effekt der Lösungsfelderweiterung auszureizen. Dafür wurden 510 Liter 44,2 Ma-%-ige Calciumnitratlösung zugeben und das darin enthaltene Wasser über den Desorptionsprozess verdampft, so dass eine Konzentration der Basislösung von 70,57 Ma-% erreicht werden konnte.

Es wurden nochmals 375 Kilogramm Natriumnitrat zudosiert. Danach setzte sich die Lösung aus 69 Ma-% Calciumnitrat, 5 Ma-% Natriumnitrat und 26 Ma-% Wasser zusammen und war nach diesen Laborexperimenten die Lösung mit den niedrigsten Wasserdampfpartialdrücken.

Tabelle 15: Experimente mit $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{NaNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$, Dosierungs- und Konzentrationstabelle

Ausgangskonzentration [Ma%]	Gesamtmasse [kg]	Masse $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ [kg]	Masse H_2O [kg]	Masse NaNO_3 [kg]	Konzentration $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ [Ma%]	Konzentration H_2O [Ma%]	Konzentration NaNO_3 [Ma%]	Dichte ρ [kg/m ³]
67,36	7115,72	4792,92	2322,80	0	67,36	32,64	0,00	1654,82
67,58	7165,72	4792,92	2322,80	50	66,89	32,42	0,70	1666,45
67,81	7215,72	4792,92	2322,80	100	66,42	32,19	1,39	1678,07
68,03	7265,72	4792,92	2322,80	150	65,97	31,97	2,06	1689,70
68,25	7315,72	4792,92	2322,80	200	65,52	31,75	2,73	1701,33
68,36	7340,72	4792,92	2322,80	225	65,29	31,64	3,07	1707,14
71,01	7297,69	4957,03	2115,66	225	67,93	28,99	3,08	1697,14
73,67	7248,35	5114,82	1908,53	225	70,57	26,33	3,10	1685,66
73,76	7273,35	5114,82	1908,53	250	70,32	26,24	3,44	1691,48
74,03	7348,35	5114,82	1908,53	325	69,60	25,97	4,42	1708,92
74,20	7398,35	5114,82	1908,53	375	69,13	25,80	5,07	1720,55
74,05	7414,00	5114,82	1924,18	375	68,99	25,95	5,06	1724,19

Daraufhin konnten Experimente mit dem Gemischsystem durchgeführt und mit reiner Calciumnitratlösung verglichen werden. Als die für die Auswertung maßgebliche Bewertungsgröße wurde die Kondensatmenge bzw. die Kondensatorleistung bei gleicher Rauchgaseintrittsfeuchte und konstantem Rauchgasvolumenstrom herangezogen. Daraus kann abgeleitet werden, wie hoch der aus dem Abgas absorbierte Wasserdampfanteil ist. Je höher dieser ausfällt, umso größer ist die am Kondensator ausgekoppelte Wärme.

In Abbildung 30 sind für zwei Messversuche die Kondensatorleistungen zum einen bei einer Konzentration von 69 Ma-%-iger reiner Calciumnitratlösung und zum anderen bei einer Konzentration von 69 Ma-% Calciumnitratlösung mit einer Zumischung von 5 Ma-% Natriumnitrat aufgeführt.

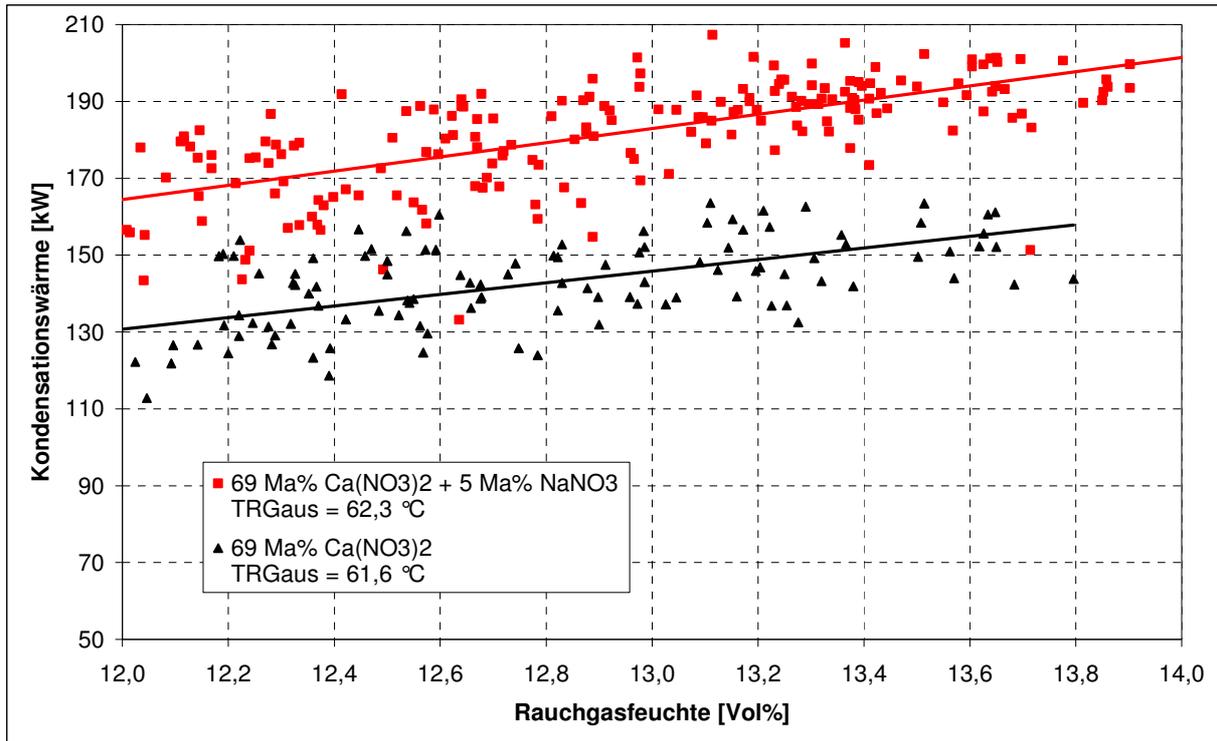


Abbildung 30: Vergleich der Kondensatorleistung für Calciumnitratlösung und Gemischlösung aus Calciumnitrat und Natriumnitrat

Aus den Experimenten lassen sich zwei Beobachtungen deutlich ableiten. Höhere Kondensatorleistungen sind auf Folgendes zurückzuführen:

- höhere Rauchgasfeuchten
- eine höhere Entfeuchtung durch Veränderung des Stoffsystems

Die Rauchgasfeuchte als stoffsystemunabhängige Einflussgröße ist deshalb als Vergleichsgröße herangezogen worden. Hervorzuheben ist der Erfolg der Zumischung von Natriumnitrat, das aus den Laborversuchen bei ungefähr den gleichen Lösungskonzentrationen von 70 Ma-% Calciumnitrat und 4,7 Ma-% Natriumnitrat eine Dampfdruckerniedrigung von sechs Millibar brachte im Vergleich zum Anlagenbetrieb von circa sieben Millibar. Deshalb kann eine Gemischzusammensetzung von 69 Ma-% Calciumnitrat mit einer Beimengung von 5 Ma-% Natriumnitrat als günstig angesehen werden. Durchschnittlich konnte dadurch eine Steigerung der Kondensatorleistung von fast 30 % erzielt werden. Andere thermodynamische Eigenschaften wurden nicht berücksichtigt, da hierfür keine Messungen durchgeführt worden sind.

Damit ist die Eignung und Verwendung von Calciumnitrat-Natriumnitrat-Wasser für zukünftige Anlagen eine vielversprechende Alternative zum bisher verwendeten Arbeitsstoffsystem Calciumnitrat-Wasser.

3.4 Arbeitssysteme für Biomasserauchgase

Die Zusammensetzung des Rauchgases ist bei Einsatz von Biomasse stark abhängig von der jeweiligen Qualität des Brennstoffs. So haben schon geringste Mengen Chlor im Brennstoff einen erheblichen Einfluss auf die mögliche Korrosion an den Wärmeübertragerflächen. Der im Rauchgas anfallende Chlorwasserstoff wird während des Absorptionsprozesses ausgewaschen und als Chlorid in die Arbeitslösung eingebunden [BAC11]. Resultierend daraus muss GFK-Verbundmaterial als Apparate- und Rohrleitungswerkstoff zur Vermeidung von Korrosion eingesetzt werden, um gegenüber einem möglichst breiten Spektrum an Arbeitsstoffgemischen und Rauchgaskomponenten dauerhaft beständig sein zu können. Da die hygroskopischen Eigenschaften einiger Metallchloride als Lösungskomponenten vielversprechend sind, wurden aus thermodynamischer Sicht diese als Alternativen zu Calciumnitrat näher untersucht.

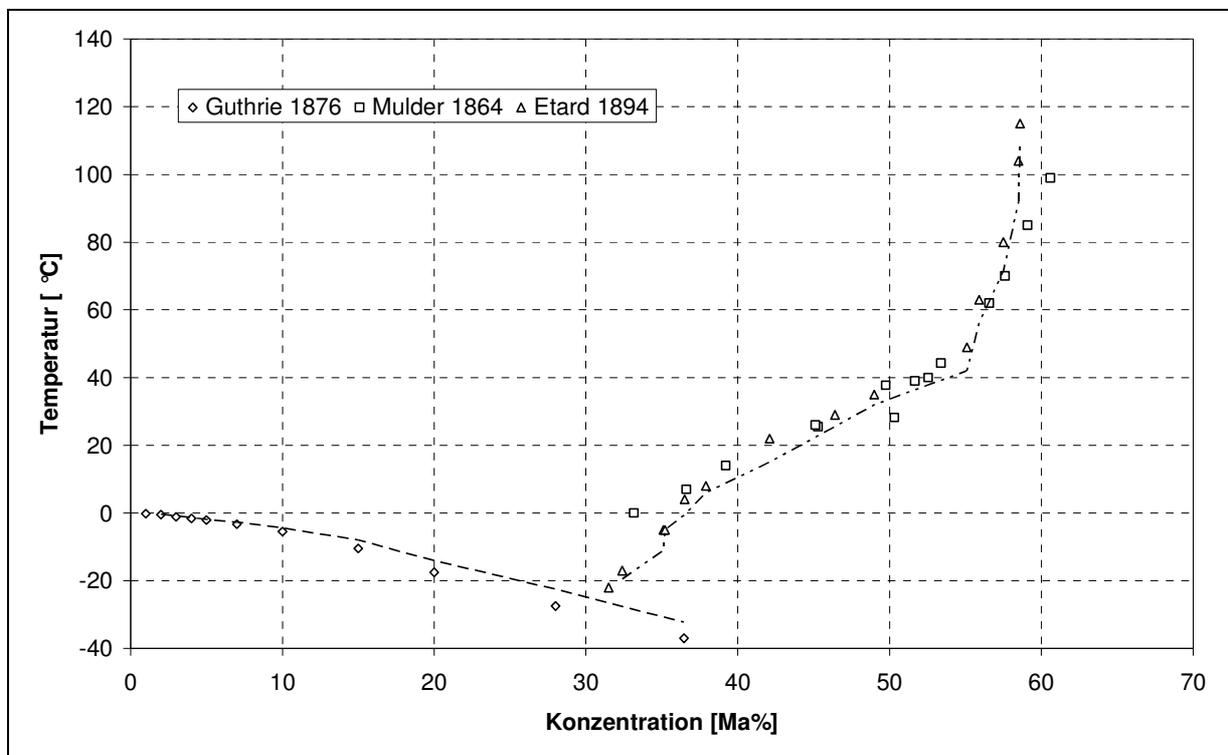


Abbildung 31: Löslichkeitsdiagramm für Calciumchlorid in Wasser bei 1 bar [TIM60]

In der Reihe der Metallchloride kommen neben Calciumchlorid vor allem Lithiumchlorid und Zinkchlorid als Absorptionsmittel in Frage. Lithiumchlorid wird zur sorptiven Entfeuchtung von Luft zur Temperaturabsenkung in offenen Kreisprozessen eingesetzt [ZIE04, OEL01]. Es wird trotz hoher Beschaffungspreise aber wegen günstiger Taupunktverschiebung übersichtshalber aufgeführt. Zinkchlorid zeichnet sich durch eine hohe Löslichkeit aus und hat im Vergleich zu Calciumchlorid im erforderlich hohen Konzentrationsbereich bessere thermodynamische Eigen-

schaften. Damit verbunden ist eine hohe Viskosität, die einen Einsatz als alleiniges Absorptionsmittel ausschließt.

In Abbildung 31 sind das Löslichkeitsdiagramm [TIM60] und in Abbildung 32 das $\log p - 1/T$ Diagramm des Arbeitsstoffgemisches Calciumchlorid-Wasser dargestellt [PAT91]. Diese Lösung kombiniert gute thermodynamische Eigenschaften mit niedrigen Beschaffungskosten und einer guten Verfügbarkeit.

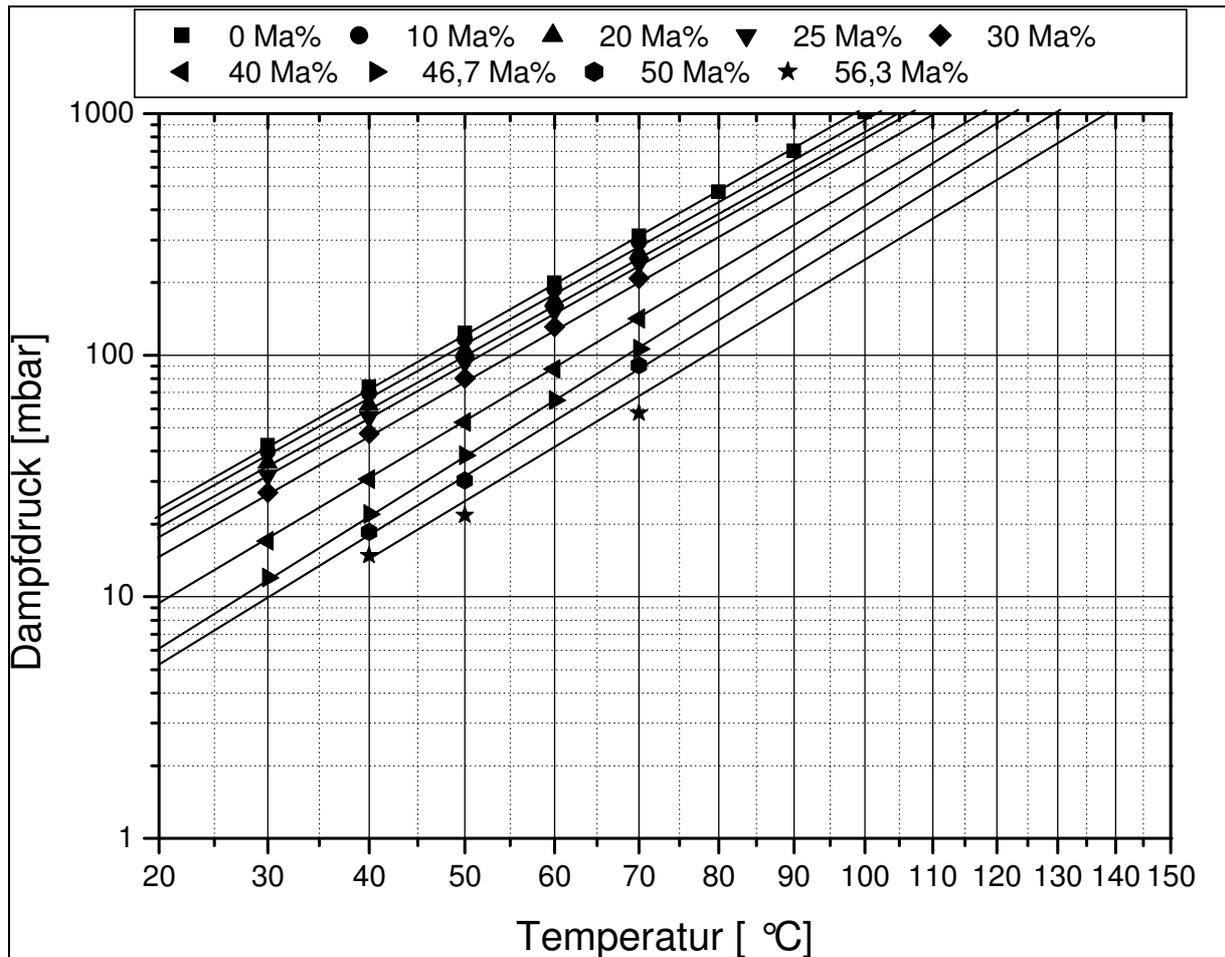


Abbildung 32: Arbeitsdiagramm / $\log p - 1/T$ Diagramm Calciumchlorid – Wasser extrapoliert [PAT91]

Im Gegensatz zu Calciumnitrat weist das untersuchte Salz eine um etwa 20% geringere Löslichkeit auf. Andererseits besitzt Calciumchlorid bessere Transport- und Fließeigenschaften als die höher konzentrierte Calciumnitratlösung. Die Dampfdruckerniedrigung, bedingt durch Calciumchlorid, erreicht bei einer Konzentrationsdifferenz von rund 20 Ma-% einen ähnlichen Wert. Damit ist der gleiche Transformationseffekt mit geringerer Salzkonzentration bei gleicher Nutztemperatur möglich. In Tabelle 16 sind physikalische und chemische Eigenschaften der erwähnten Chloride gegenübergestellt.

Tabelle 16: Übersicht und Vergleich der Stoffeigenschaften von $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, CaCl_2 , LiCl und ZnCl_2 bei $t = 50\text{ °C}$ und 1 bar

Parameter	Einheit	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ $\zeta = 70\text{ Ma-}\%$	CaCl_2 $\zeta = 52\text{ Ma-}\%$	LiCl $\zeta = 45\text{ Ma-}\%$	ZnCl_2 $\zeta = 80\text{ Ma-}\%$
Wasserdampfpartialdruck	[mbar]	26,4	24,3	17,65	10,7
Wasserdampftaupunkttemperatur	[°C]	21,6	20,6	15,2	10
Dichte	[kg/m ³]	1742	1510	1284	2194 (25 °C)
dynamische Viskosität	[mPas]	54,5	16,0	7,9	136,2 (25 °C)
Kristallisationsgrenze	[Ma-%]	73,8	55,1	48,75	83,0
Toxizität		nein	nein	nein	ja
Stabilität		ja	ja	ja	ja
Verfügbarkeit		+	+	-	+

Aus Tabelle 16 sind hervorzuheben die hohe Dichte und Viskosität von Zinkchlorid, die einen Einsatz als Lösungsmittel praktisch ausschließen. Mit geringen Zumischungen anderer Metallchloride als Additiv ist der Einfluss auf die Transporteigenschaften der Hauptlösung minimal einzuschätzen. Bei einer Betrachtung von Drei- und Mehrstoffsystemen wurden neben den bisher untersuchten Stoffpaaren ausschließlich chloridhaltige Lösungen berücksichtigt. Andere Salze müssen wegen ihrer bereits angeführten Reaktionsfreudigkeit und dem zu erwartenden Chloreintrag ausgeschlossen werden.

Durch Literaturrecherchen nach Dampfdrücken und Lösungseigenschaften für Metallchloridgemischlösungen konnte für hiesigen Anwendungsbereich eine verwertbare Arbeit gefunden werden, die sich ausschließlich mit dem Stoffsystem Lithiumchlorid-Zinkchlorid-Wasser beschäftigte [KOL05]. In diesem Artikel sind Siedetemperaturen für verschiedene Konzentrationen bei Drücken bis zu einem bar enthalten. In Abbildung 33 sind die Werte für ein bar angegeben.

Die Ergebnisse in Abbildung 33 zeigen, dass Lithiumchlorid bei ähnlicher Konzentration eine wesentlich höhere Siedepunktverschiebung als Zinkchlorid aufweist. Durch Zumischung von 8 Ma-% Zinkchlorid zu 42 Ma-%-ige Lithiumchlorid konnte die Siedetemperatur um 10 Kelvin, bezogen auf die reine 42 Ma-% Basislösung, erhöht werden [TIM60].

Diese Tatsache macht Zinkchlorid als Additiv für Calciumchlorid, analog zu Natriumnitrat für Calciumnitrat, im hohen Konzentrationsbereich interessant. Andere infrage kommende Salze, wie Kaliumchlorid und Magnesiumchlorid, zeigen geringe Löslichkeiten in der Calciumchloridlösung. Bei experimentellen Untersuchungen konnten nur bis maximal fünf Massenprozent zudosiert werden [LIG46, LIG47].

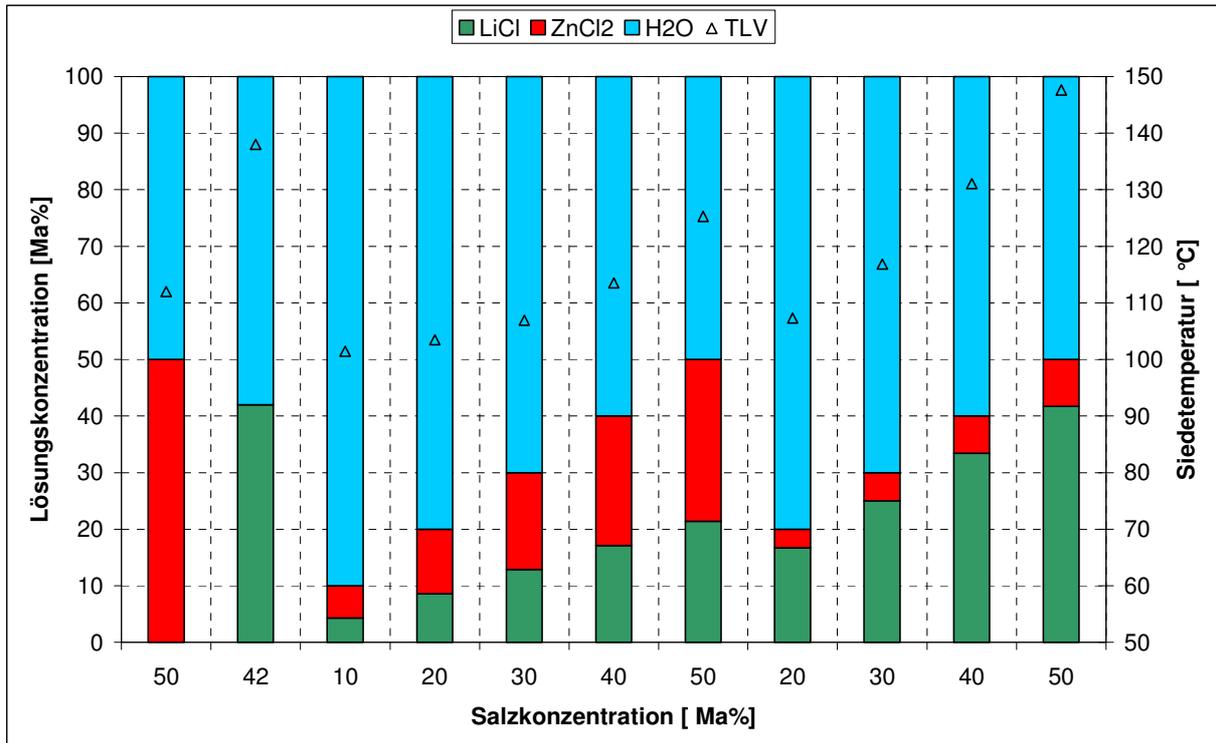


Abbildung 33: Lösungszusammensetzung und -siedepunkte für Zinkchlorid, Lithiumchlorid und für das Dreistoffsystem Lithiumchlorid-Zinkchlorid-Wasser bei 1 bar [KOL05]

Mit diesen theoretischen Erkenntnissen wurde im Labor das Stoffsystem, bestehend aus nahezu gesättigter Basislösung Calciumchlorid, dem Additiv Zinkchlorid und Wasser, hinsichtlich Siedetemperatur und Löslichkeit bei Temperaturen von 50 °C getestet.

Dazu wurden in eine 55 Ma-%-ige Ausgangslösung Calciumchlorid definierte Mengen an Zinkchlorid zugegeben, so dass sich zusätzlich 12 Ma-% Zinkchlorid in der Lösung verflüssigten. Damit konnte die Gesamtsalzkonzentration der Lösung auf 67 Ma-% gesteigert werden. Beim Versuch diese Konzentration Additivs erreicht. Somit wurde die maximale Zumischung von 12 Ma-% Zinkchlorid bei einer 55 Ma-%-ige Calciumchloridlösung für eine Lösungstemperatur von 50 °C experimentell bestimmt. Nachträglich konnte dieser Gemischlösung noch zusätzlich 3,3 Ma-% Basissalz zugefügt werden, das sich jedoch erst bei einer Temperatur von 73,8 °C löste. Anschließend erfolgte in dem oben beschriebenen Rotationsverdampfer die Erwärmung dieser Gemischlösung bis zum Siedepunkt. Bei einer weiteren Temperatursteigerung über 160 °C wurde keine Zersetzung der beteiligten Stoffe beobachtet. Die Untersuchungsergebnisse sind in Abbildung 34 dargestellt. Die Daten für die reine Calciumchloridlösung wurden aus der Literatur entnommen [TIM60].

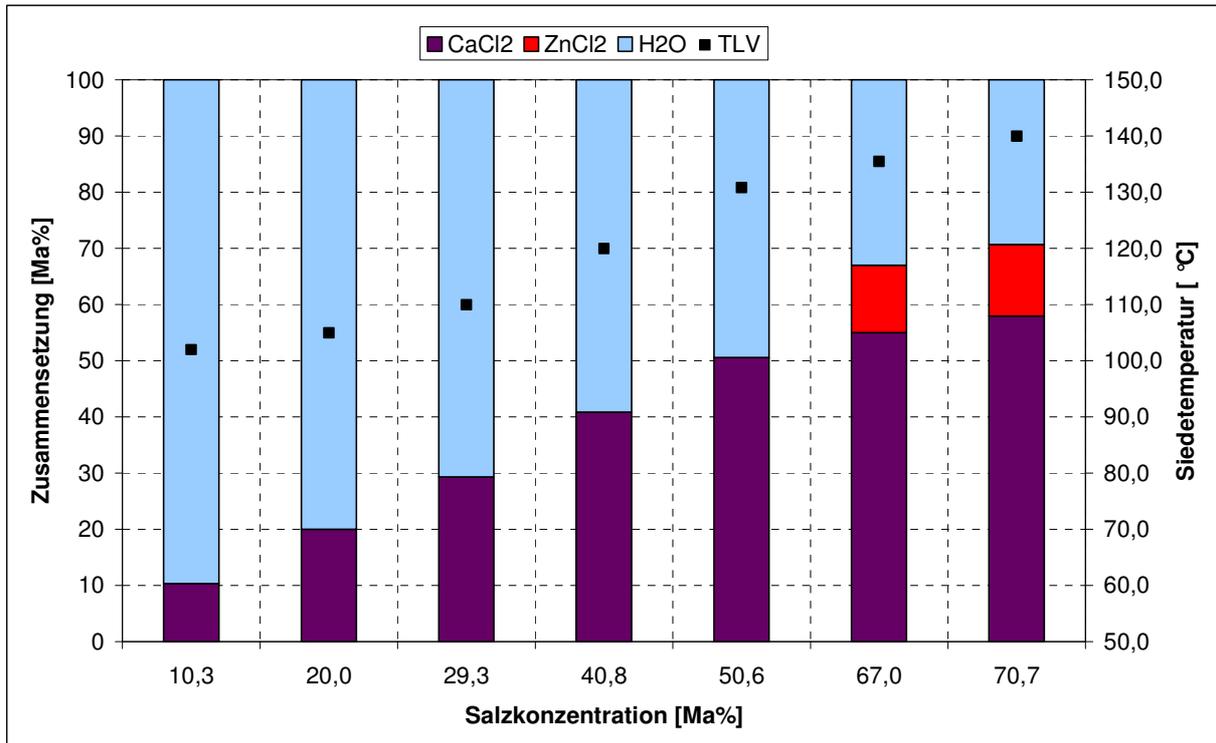


Abbildung 34: Experimentell untersuchte Lösungszusammensetzungen und deren Siedepunkte für CaCl₂-H₂O und das Gemisch CaCl₂-ZnCl₂-H₂O bei 1 bar [TIM60]

Aus Abbildung 34 ist zu erkennen, dass sich durch Zumischung von Zinkchlorid in eine nahezu gesättigte Calciumchloridlösung das Lösungsfeld um mehr als 10 Ma-% verbreitern lässt. Infolge der gesteigerten Salzkonzentration wird die Hygroskopizität der Lösung erhöht und damit, wie in den Experimenten nachgewiesen, die Siedetemperatur angehoben. Es wird eine zusätzliche Dampfdruckerniedrigung erreicht, die mit reiner Calciumchloridlösung bei diesem Temperaturniveau nicht erzielt werden kann. Somit ist Zinkchlorid als Zusatz zu Calciumchlorid als vielversprechend einzuschätzen und wird als Untersuchungsschwerpunkt in der Versuchsanlage im Biomasse-Heizkraftwerk Klosterfelde eingesetzt, um perspektivisch eine wirkungsvollere Latentwärmenutzung von Biomasserauchgasen zu ermöglichen. Hingewiesen werden soll noch auf Arbeiten von Maiya, der eine Vielzahl von Mischlösungen u.a. Calciumchlorid-Zinkchlorid für den Einsatz in Wärmetransformatoren untersuchte und einige Beiträge dazu veröffentlichte [MAI98, MAI99].

In letzter Zeit gibt es hinsichtlich der Erforschung nach neuen effektiveren Absorptionsmitteln eine Menge an wissenschaftlichen Arbeiten auf diesem Gebiet. Ionische Flüssigkeiten zeichnen sich durch eine vollständige Löslichkeit bei niedrigen Temperaturen bis zu 100 °C aus und besitzen daher in Absorptionskreisprozessen für Kälte- und Wärmeanwendungen ein großes Einsatzgebiet [KÜH10, SEI07, RÖM11]. Weiterhin werden, wie in dieser Arbeit bereits dargestellt, noch weitere Mischungen aus zwei oder mehreren Salzen angewandt, die eine noch höhere Löslichkeit und damit eine weitere Wasserdampfpartialdruckabsenkung bewirken [IYO89]. Inte-

ressant in diesem Zusammenhang ist das Mischungsverhältnis zwischen Basiskomponente und Additiv. Vorrangig wird das Basissalz hoch konzentriert wie möglich eingesetzt. Durch die exakte Zumischung des zweiten Salzes kann die Sättigungskonzentration noch gesteigert werden. Deshalb ist eine Zumischung, wie in diesen Experimenten bis maximal 15 Ma-% zweckmäßig, da sonst die Konzentration der Basiskomponente verringert werden muss.

Nachdem nun alternative Arbeitslösungen bisher im Labor untersucht worden sind, werden experimentelle Untersuchungen mit Biomasserauchgasen im Kraftwerk durchgeführt. Dabei werden vor allem unter großtechnischen Bedingungen das chemische und physikalische Zusammenspiel zwischen belasteten Biomasserauchgasen und Calciumnitrat-, Calciumchlorid- und der Calcium-/Zinkchloridgemischlösung erprobt. Durch eine Modellierung des Stoff- und Wärmetransports und entsprechender Überprüfung mit experimentellen Werten sollen Rückschlüsse auf deren physikalische Anwendbarkeit gezogen werden.

4 Experimentelle Untersuchungen eines offenen Absorptionsprozesses mit belasteten Biomasserauchgasen

Nachdem der HTBWT-Prozess energetisch und exergetisch bewertet und für die Kombination mit Biomasse als zweckmäßig beurteilt wurde, muss nach dieser theoretischen auch eine praktische Erprobung erfolgen. Deshalb wurde im Biomasseheizkraftwerk Klosterfelde eine Versuchsanlage für Biomasserauchgase errichtet. Im Gegensatz zur Pilotanlage im Heizkraftwerk Berlin - Buch beinhaltet diese nicht den gesamten oben beschriebenen Kreisprozess. Um die für die Prozessentwicklung relevanten physiko-chemischen Vorgänge zu untersuchen, wurden in diesem Projekt nur die Absorption sowie der Lösungsumlauf realisiert.

4.1 Brennstoff- und Rauchgaseigenschaften

Im Heizkraftwerk Klosterfelde wird als Brennstoff Altholz eingesetzt, das aufgrund seiner Zusammensetzung als chemisch sehr belastet anzusehen ist. Um die Qualität des Altholzes beurteilen zu können, wurden verschiedene Brennstoffproben chemisch analysiert. Eine Übersicht zeigt dazu Anhang 14. Das durch Altholzverbrennung entstehende aggressive Rauchgas ist trotz der Zusammensetzung für Testzwecke geeignet, den Absorptionsprozess und die dabei ablaufenden Vorgänge im Dauerbetrieb für den Brennstoff Biomasse zu untersuchen.

Aus den Brennstoffanalysen wird deutlich, dass Chlorwasserstoff, Schwefeldioxid und weitere aggressive Inhaltsstoffe, neben dem gewünschten Wasserdampf, im Rauchgas zu erwarten sind. Unbehandelte biogene Brennstoffe, wie Frischholz oder auch Lagerholz, weisen im Vergleich zu Altholz nur um je ein Zehntel geringere Chlor- und Schwefelgehalte auf. Sie könnten jedoch ein Hemmnis für die Entwicklung eines offenen Absorptionskreisprozesses sein. Eine kontinuierliche Chloridbestimmung der Arbeitslösung im HKW Berlin-Buch zeigte trotz des Einsatzes bei Erdgasrauchgasen einen signifikanten Anstieg der Chloridkonzentration [BAC11]. Ursache ist das über die Verbrennungsluft zugeführte Chlor, das sich innerhalb von vier Jahren von 10 mg/L bis über 180 mg/L Lösung aufkonzentrierte. Bei Verwendung von Edelstählen führt Chlorid, selbst in geringen Konzentrationen, zu interkristalliner Spannungsrisskorrosion. Deshalb muss dieser Fakt bei der Versuchsanlage mit den festgestellten hohen Chlorfrachten im Rauchgas, aber auch bei anderen holzartigen Brennstoffen, berücksichtigt werden.

4.2 Versuchsaufbau und Versuchsziele

Der Versuchsaufbau ist durch ein vereinfachtes Brennwerttechnikmodul gekennzeichnet. Dieses Modul ist mit dem Rauchgassystem eines Biomassekessels verbunden. Das Heizkraftwerk Klosterfelde besitzt zwei Biomassekessel, die abwechselnd betrieben werden. Im Folgenden werden das Anlagenkonzept und die Versuchsziele detailliert erläutert.

4.2.1 Anlagenkonzept

In Abbildung 35 sind der Aufbau und alle installierten Messpunkte dargestellt.

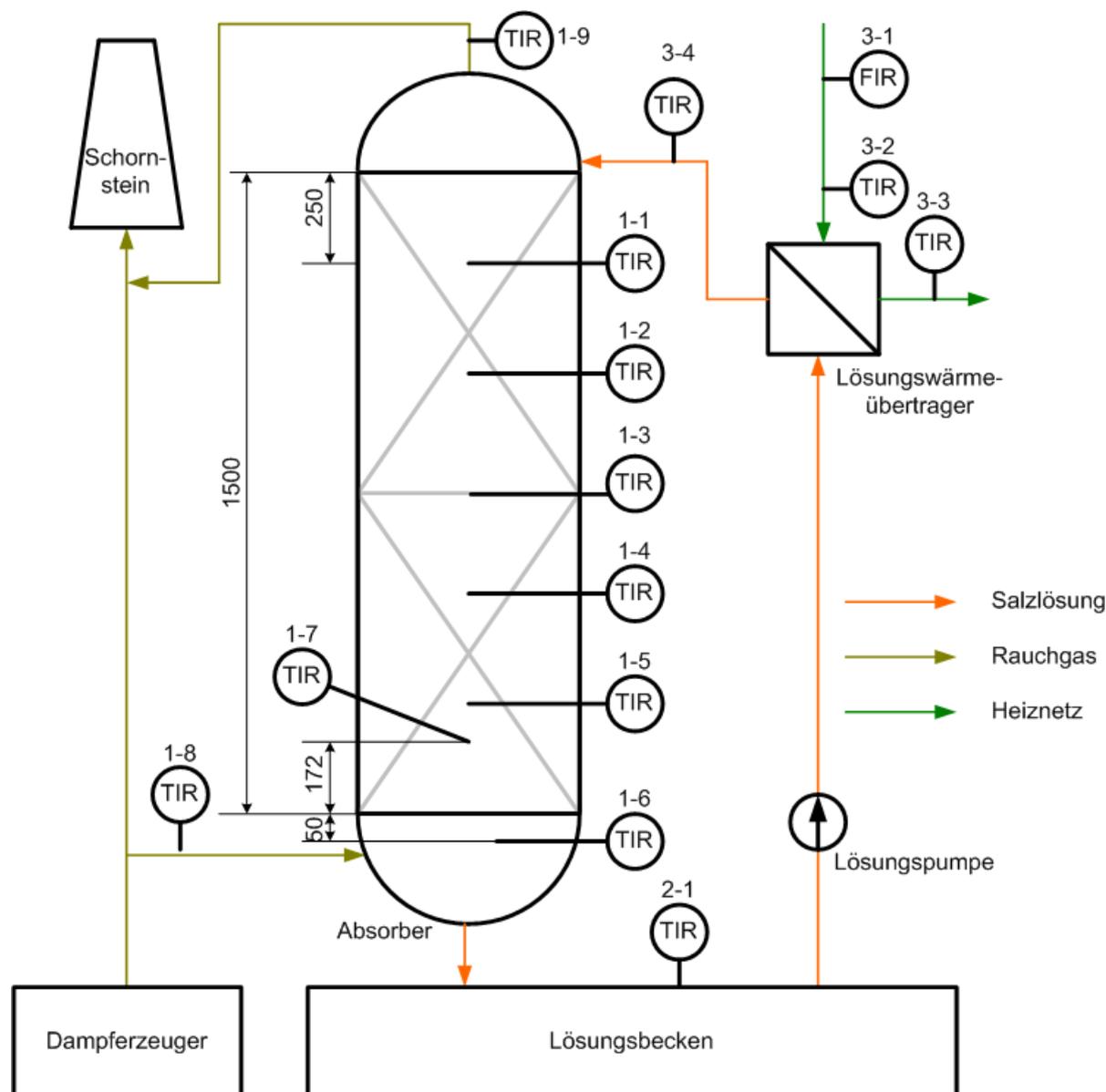


Abbildung 35: Versuchsaufbau und Messstellenanordnung der HTBWT-Anlage im Biomasseheizkraftwerk Klosterfelde

Den Absorber durchströmen das Rauchgas und die Arbeitslösung grundsätzlich im Gegenstrom. Das Arbeitsmedium läuft nach dem Absorber in das Lösungsbecken, wird über eine Pumpe gefördert, läuft durch den Lösungswärmeübertrager und tritt wieder in den Absorber ein. Folgende Anlagenparameter sind für die Auslegung der einzelnen Komponenten festgelegt worden. Der zu behandelnde Rauchgasvolumenstrom wurde mit 250 bis 800 Betriebskubikmeter pro

Stunde bei 170 °C ausgewählt. Über die Leerrohrgeschwindigkeit, die mit einem Meter pro Sekunde definiert wurde, ist der Absorberdurchmesser berechnet worden. Daraus ergibt sich ein Apparatedurchmesser von 600 Millimetern. Die Berieselungsdichte wurde zwischen 10 und 35 m³/m²h vorgesehen, um möglichst flexibel auf verändernde Rauchgasbedingungen reagieren zu können. Deshalb ist auch das Lösungsbecken an diese Forderung angepasst worden und hat den Inhalt von einem Kubikmeter.

Die Rohrleitungen für die Salzlösung wurden für einen Volumenstrom von maximal 10 m³/h konzipiert und betragen 50 Millimeter im Durchmesser. Die Rauchgasleitungen haben einen Durchmesser von 150 Millimetern. Der Absorber besitzt eine Füllkörperhöhe von 1,5 Metern und ist mit keramischen Pallringen gefüllt, die einen Durchmesser von 25 Millimetern aufweisen. Am Lösungseintritt befindet sich ein Topf mit ca. 30 Löchern im Boden und ca. 10 Löchern entlang des Umfangs angeordnet, der die Lösung einerseits beruhigen soll und andererseits sollen die Löcher die Lösung gleichmäßig über den Kolonnenquerschnitt verteilen.

Nach dem Wäscher wird die Lösung mittels einer Tauchpumpe aus dem Lösungsbecken entnommen und über einen Lösungswärmeübertrager geführt, der im Gegenstrom mit dem Heiznetzrücklauf des Heizkraftwerkes durchströmt wird. Hier erfolgt die Auskopplung des aus dem Rauchgas gewonnenen Wärmestromes. Bedingt durch den vereinfachten Anlagenaufbau, ohne Desorption, können Wärmeübertragung, Desorption und Absorption gleichzeitig oder parallel ablaufen.

Im Lösungswärmeübertrager wird die von der Lösung aufgenommene Rauchgasenthalpie an ein Kühlmedium, in diesem Fall der Fernwärmerücklauf, abgeführt. Der aus der Rauchgaswäsche aufgenommene Enthalpiestrom ist von der Temperatur des Fernwärmerücklaufes und der Rauchgaseintrittstemperatur abhängig. So stellt diese Temperaturdifferenz das maximal nutzbare Potential dar, das aufgrund von Triebkräften der Wärmeübertragungsprozesse minimiert wird.

Wie bereits in Abbildung 35 dargestellt, ist die Anlage mit einer Vielzahl von Messsensoren ausgestattet worden, um eine gute thermodynamische Bilanzierung des Systems vornehmen zu können. Wegen der Korrosivität des Rauchgases und der Waschflüssigkeit war die Werkstoffauswahl für die Versuchsanlage ein besonderes Problem. Als Grundwerkstoff sowohl für die Pilotanlage im HKW Buch als auch für die Versuchsanlage im HKW Klosterfelde wurde glasfaserverstärkter Kunststoff (GFK) ausgewählt. Dieser ist gegenüber Säuren und anderen aggressiven Stoffen thermisch und chemisch belastbar, so dass alle möglichen Einsatzvarianten bedenkenlos ausgeführt werden können. Aus diesem Material bestehen hier Absorber, Lösungsbecken (Mischbehälter) und die Rohrleitungen. Kritischer zu betrachten sind alle metallischen Bauteile in der Anlage. Hierzu zählen Wärmeübertrager, metallische Rohrverbindungen, Pumpen und Temperaturmessfühler. Die Verwendung von Edelstählen ist sowohl bei Biomasserauchgasen als auch bei Einsatz von Chloridverbindungen als Lösungsmittel besonders problematisch. Deshalb wurde beim Aufbau der Versuchsanlage in Klosterfelde auf Titan als Platten- und Flanschwerkstoff zurückgegriffen. Ob ein Dauerbetrieb mit Calciumchloridlösungen beziehungsweise einem Gemisch aus Calcium- und Zinkchlorid realisiert werden kann, ist fraglich. Als weitere metallische

Werkstoffe kommen im technischen Bereich Blei, Tantal und Nickel-Molybdän-Legierungen in Frage [SCH76]. Weitere Werkstoffalternativen zu Metallen, wie zum Beispiel Keramik oder Kunststoff, sind aus Kostengründen sowie aufgrund der geringen Erfahrung ausgeschlossen worden. Einen interessanten Überblick über Wärmeübertrager aus nichtmetallischen Werkstoffen für korrosive Medien und Rauchgas bietet Suhr [SUH96]. Die Laufräder der Lösungspumpe bestehen aus Kunststoff, damit keine weiteren unerwünschte Effekte wie Korrosion auftreten können.

4.2.2 Messtechnik

Die in Abbildung 35 dargestellte Versuchsanlage verfügt über eine Vielzahl an Messsensoren, mit denen die Temperaturen der eintretenden und austretenden Stoffströme gemessen werden können. Um Schwankungen der Betriebszustände zu erkennen, ist eine kontinuierliche Messung unverzichtbar. Sinnvoll sind außerdem Rauchgasfeuchte- und Durchflussmessgeräte. Eine Rauchgasfeuchtemessung wurde aufgrund des hohen finanziellen Aufwandes nicht installiert. Die Rauchgasfeuchte wird über eine Verbrennungsrechnung aus den oben aufgeführten Brennstoffanalysen, unter Kenntnis des Sauerstoffgehaltes im Rauchgas, bestimmt. Für die jeweiligen Experimente wurde der Wasserdampfgehalt der Rauchgase aus repräsentativen Brennstoffproben errechnet.

Der Rauchgasvolumenstrom wurde mittels eines Anemometers im Rauchgaskanal gemessen. Der Wert lag bei $426 \text{ Bm}^3/\text{h}$. Er entspricht einem Rauchgasvolumenstrom von $350 \text{ Nm}^3/\text{h}$. Es erfolgte eine Durchflussmessung im Heiznetzrücklauf, um über die Energiebilanz des Lösungswärmeübertragers den Lösungsmassenstrom des Absorbers rechnerisch zu ermitteln. Wichtig ist eine Überwachung der Lösungstemperatur im Lösungsbecken, damit eine unkontrollierte Kristallisation der Arbeitslösung verhindert werden kann. Wie im vorherigen Kapitel zu Arbeitsstoffen mit Biomasserauchgas dargestellt, liegt auch im Sommer die Kristallisationstemperatur der Lösung im Arbeitskonzentrationsbereich über der Umgebungstemperatur. Sollte es im System zu einer Unterbrechung der Wärmezufuhr kommen, drohen Verkrustungen und Ablagerungen im Absorber, in den Rohrleitungen sowie in dem Wärmeübertrager. Deshalb wurde eine Beheizung der Arbeitslösung durch den Heiznetzrücklauf während eines möglichen Betriebsausfalls vorgesehen.

Für die Modellierung und Validierung des Stoff- und Wärmetransports befinden sich in der Füllkörperschüttung fünf Messstellen (T 1-1 bis T 5-5) zur Bestimmung der Lösungs- und zwei (T 1-6 und T 1-7) zur Bestimmung der Rauchgastemperaturen. Die Messstelle (T 1-6) am Fuß außerhalb der Füllkörperschüttung wurde senkrecht zum Rauchgas eingebaut, damit eine exakte Abgastemperatur in diesem Bereich ermittelt werden kann. Um in die vorhandene Füllkörperschüttung eine weitere Rauchgastemperaturmessung (T 1-7) installieren zu können, die ausschließlich die Rauchgastemperatur misst, wurde eine 450 mm lange Tauchhülse in einem Winkel von 45° abgeschliffen, so dass sich eine 5 mm lange Öffnung an der Unterseite ergibt. Durch diese soll später das Rauchgas strömen, ohne dass Lösung an den innen liegenden Messfühler gelangt. Für die Tauchhülse wurde im unteren Bereich der Kolonne ein schräges Loch gebohrt. In

dieses Loch wurde sie in einem Winkel von circa 30° eingelassen und in die keramische Füllkörperschicht gebracht. Der Temperaturmessfühler ist in die Hülse eingebracht und abgedichtet worden. Diese Messstelle befindet sich in einer Schütthöhe von 17 cm. Aufgrund der aggressiven Arbeitslösungen wurden die Temperaturmessfühler im Lösungskreislauf mit Titanschutzrohren versehen.

4.2.3 Versuchsziele

Mit Hilfe der Versuchsanlage sollen vor allem Betriebserfahrungen gesammelt werden, die für einen dauerhaften Einsatz eines offenen Absorptionsverfahrens mit Biomasserauchgasen entscheidene Relevanz besitzen. Speziell sind Staubbeladung, Chlorid- und Sulfatkonzentration von großem Interesse, weil dadurch eine Verschlechterung des Prozesses zu erwarten ist. Prinzipiell ist auf die Einbindung von Schwefeloxiden in die Arbeitslösung zu achten. Durch Beobachtungen einer HTBWT-Anlage bei einem mit Erdgas betriebenen BHKW wurden im Desorberwärmeübertrager Ablagerungen an den Platten festgestellt, die sich nach chemischer Analyse als Calciumsulfat herausstellten. Es gilt eine hohe Einbindungsrate von Schwefel zu vermeiden, weil Calciumsulfat eine wesentlich geringere Löslichkeit aufweist, als die bei den anderen zu erwartenden Bestandteilen. Durch den unmittelbaren Kontakt von Arbeitslösung und Rauchgas findet praktisch eine Rauchgaswäsche statt. Um diesen Reinigungseffekt bewerten zu können, wurden in unregelmäßigen Abständen und je nach Betriebsdauer Lösungsproben entnommen und im Labor analysiert.

Ein weiteres Ziel der Versuchsdurchführung ist die Erprobung verschiedener Arbeitslösungen für den Absorptionsprozess. Hierfür sind neben der bereits bei Erdgasanlagen verwendeten Calciumnitratlösung noch Calciumchloridlösung sowie ein Gemisch aus Calcium- und Zinkchloridlösung eingesetzt worden. Ziel ist es, ein geeignetes Stoffsystem zu finden, das im Zusammenspiel mit den belasteten Rauchgasen eine gute Absorptionsfähigkeit von Wasserdampf und eine hohe chemische Beständigkeit aufweist.

Für den Absorptionsprozess sind die Wärme- und Stoffübergangsvorgänge im Wäscher entscheidend. Deshalb wurden in der Füllkörperschüttung fünf Messensoren mit gleichen Abständen angebracht, um die Lösungstemperatur bestimmen zu können. Bei stationärem Betrieb stellt sich ein Gleichgewichtszustand zwischen Rauchgaseintritts- bzw. -austrittsfeuchte und Lösungskonzentration in Abhängigkeit der Heiznetzrücklaufstemperatur ein. Dabei finden in der Kolonne Absorption und Desorption statt, die je nach Triebkräften unterschiedlich intensiv wirken. Um das berechnen zu können, wurde eine Modellierung des gekoppelten Stoff- und Wärmetransports durchgeführt. Die Ergebnisse der Modellierung werden mit den Messdaten verglichen, um die Annahmen der Modellrechnung zu validieren.

Ziel sind höhenabhängige Temperatur- und Konzentrationsprofile der Füllkörperschüttung für die verschiedenen eingesetzten Lösungen. Für die Überprüfung der Modellierung ist außer der Lösungs- auch die Rauchgastemperatur wichtig. Daher wurden nachträglich noch zwei Messfühler eingebaut, um neben der Temperatur der Lösung auch die des Abgases zu messen. Eine Mess-

stelle wurde unterhalb der Füllkörperschüttung und eine in der Füllkörperschüttung angebracht, um damit auch das simulierte Profil der Rauchgastemperatur experimentell überprüfen zu können. Die Messstelle T 1-6 hat das Ziel, die Eintrittstemperatur des Abgases am Eintritt in die Füllkörperschüttung zu bestimmen. Das ist interessant, weil hiermit eine mögliche Abkühlung des Rauchgases bis zum Eintritt in den Apparat beobachtet werden kann.

Die Modellberechnungen sollen für die Arbeitssysteme Calciumnitrat-Wasser, Calciumchlorid-Wasser und Calciumchlorid-Zinkchlorid-Wasser durchgeführt werden. Anhand dieser können die verschiedenen Arbeitslösungen hinsichtlich ihres Absorptionsverhaltens miteinander verglichen und beurteilt werden.

Aufgrund der Anreicherung chemisch aggressiver Bestandteile, wie Chlorid oder Sulfat, können Korrosionsprobleme an den Werkstoffen auftreten. Durch Asche- und Staubpartikel entstehen unter Umständen Förderprobleme. Wie in der Anlagenbeschreibung bereits erwähnt, wurde deshalb für den Plattenwärmeübertrager und die Schutzhülsen um die Temperaturmessfühler Titanwerkstoff verwendet, um einen dauerhaften Betrieb mit den eingesetzten Lösungen zu gewährleisten.

Aus diesen Untersuchungsschwerpunkten soll im nächsten Kapitel ein Verfahrenskonzept entwickelt werden, mit dem Biomasserauchgas energetisch genutzt und eventuell gereinigt werden kann. Neben dem ökonomischen Gewinn könnte dadurch auch ein ökologischer Nutzen durch dieses Verfahren entstehen.

4.3 Experimente mit verschiedenen Arbeitslösungen

Ein wesentlicher Bearbeitungsschwerpunkt ist das Testen verschiedener Lösungen auf ihre Stabilität und Funktionalität mit stark belasteten Biomasserauchgasen. Hierzu wurden Experimente mit Wasser, Calciumnitrat-, Calciumchloridlösung und dem Gemisch Calciumchlorid- und Zinkchloridlösung durchgeführt und ausgewertet. Dazu sind die verschiedenen Arbeitslösungen labortechnisch analysiert worden. Zur Auswertung der Ergebnisse sind Massen- und Energiebilanzen notwendig.

Untenstehend sind für die einzelnen Apparate die Energiebilanzen in Gleichungen (35) bis (38) dargestellt. Aufgrund der im adiabaten Wäscher herrschende Absorption und Desorption findet im stationären Prozess keine Änderung der Wasserdampfbeladung im Rauchgasein- und -austritt sowie keine Konzentrationsdifferenz der Lösung statt. Es wird nur der thermische Rauchgasenthalpiestrom, die sich aus Gleichung (35) errechnet von der Lösung aufgenommen. Unter der Annahme, dass ein stationärer Zustand vorliegt und keine Wärmeverluste auftreten, wird dieser gewonnene Wärmestrom mittels Lösungswärmeübertrager in den Fernwärmerücklauf eingekoppelt. Unter realen Bedingungen kommen Wärmeverluste hinzu, die durch die überdachte, aber an zur Stirnseite offene Anlage, nicht zu vernachlässigen sind.

$$\dot{H}_{RG} = \dot{m}_{RG} \cdot [h_{RG1-8}(T_{1-8}, x_{H_2O}) - h_{RG1-9}(T_{1-9}, x_{H_2O})] \quad (35)$$

Um den Lösungswärmeübertrager ergibt sich folgende Bilanz.

$$\dot{Q}_{LWÜ} = \dot{m}_{HZ3-1} \cdot [h_{HZ3-3}(T_{3-3}, p) - h_{HZ3-2}(T_{3-2}, p)] \quad (36)$$

Somit kann die Gesamtwärmebilanz mit Gleichung (37) berechnet werden.

$$\dot{H}_{RG} = \dot{Q}_{LWÜ} + \dot{Q}_V \quad (37)$$

Unter Vernachlässigung des Verlustterms lässt sich aus Gleichung (36) und den gemessenen Lösungstemperaturen der Lösungsmassenstrom aus Gleichung (38) ermitteln, der anschließend in die Kolonne strömt.

$$\dot{m}_{LSG} = \frac{\dot{Q}_{LWÜ}}{(h_{LSG1-8}(T_{3-4}, \xi_{2-1}) - h_{LSG2-1}(T_{2-1}, \xi_{2-1}))} \quad (38)$$

4.3.1 Wasser

Für Testzwecke wurde bei Inbetriebnahme der Versuchsanlage vollentsalztes Wasser bzw. Deionat als Waschflüssigkeit verwendet. Primäres Ziel war es, die Messsensoren und die Dichtheit der Anlage zu prüfen. Das heiße Rauchgas führte zu einer partiellen Verdampfung des Wassers im Wäscher. Dabei sank die Rauchgasaustrittstemperatur unter die Absorbereintrittstemperatur des Wassers. Die Temperatur des Wassers nimmt beim Durchströmen der Kolonne ab. Das abgekühlte Wasser wurde im Lösungswärmeübertrager durch den Heiznetzrücklauf erwärmt und dem Desorber wieder zugeführt. Um einen dauerhaften Betrieb mit Wasser zu erreichen, muss der ausgetriebene Wasserdampf mit frischem Deionat ausgeglichen werden. Durch regelmäßige Kontrolle des Flüssigkeitsstands im Lösungsbecken konnte ein stabiler Betrieb über einige Tage realisiert werden. Nach diesem Experiment wurde eine Probe der Arbeitslösung entnommen und im Labor auf Inhaltsstoffe untersucht.

Tabelle 17: Inhaltsstoffe der Waschflüssigkeit Wasser nach ein- und fünftägigem Probetrieb (Analyse Wasserlabor Vattenfall)

	Chlorid [mg/l]	Sulfat [mg/l]	Fluorid [mg/l]	Nitrat [mg/l]	Calcium [mg/l]	Eisen [mg/l]	Silicium [mg/l]	Magnesium [mg/l]	Natrium [mg/l]
1. Tag	626	483	< 78	30	70	30	18	8	30
5. Tag	2700	2100	< 390	420	200	71	25	10	40

Die Analyseergebnisse sind in Tabelle 17 wiedergegeben. Dabei war ein extrem niedriger pH-Wert von 1,8 auffällig. Eine erhöhte Chlorid- und Sulfatkonzentration lässt auf den Reinigungseffekt des Abgases durch die Waschflüssigkeit schließen. Alle anderen chemischen Bestandteile sind überwiegend feine Aschepartikel, die ebenfalls aufgenommen werden. Aus diesem Grund wurde eine Ascheanalyse durchgeführt, die diese Annahme bestätigte. Calcium-, Eisen- und Sili-

ciumoxid sind Hauptbestandteile der Asche. Nach erfolgreichem Test der Mess- und Anlagentechnik wurden anschließend Experimente mit Calciumnitrat durchgeführt.

4.3.2 Calciumnitrat

Zu Beginn der Versuche wurde frische Arbeitslösung, die im Anlieferungszustand mit einer Konzentration von 45 Ma-% vorlag, in das Lösungsbecken gefüllt. Die Calciumnitratlösung lag in stark verdünnter Form vor, so dass physikalisch keine Absorption stattfinden kann. Aufgrund der Wasserdampfbeladung des Rauchgases erfolgte eine Desorption des Wassers aus der Lösung. Mit dem Austreiben wird die Lösung im Wäscher bis unterhalb der Eintrittstemperatur abgekühlt. Dadurch wird dem Heiznetz Wärme entzogen. Durch diesen Desorptionsprozess steigt die Lösungskonzentration kontinuierlich, bis sich ein stationärer Prozess eingestellt hat, bei dem ein konstanter Füllstand im Lösungsbecken vorliegt. Ist dieser Zustand erreicht, kann die Lösungskonzentration nicht weiter ansteigen und der komplette Rauchgasenthalpiestrom wird an das Heiznetz übertragen.

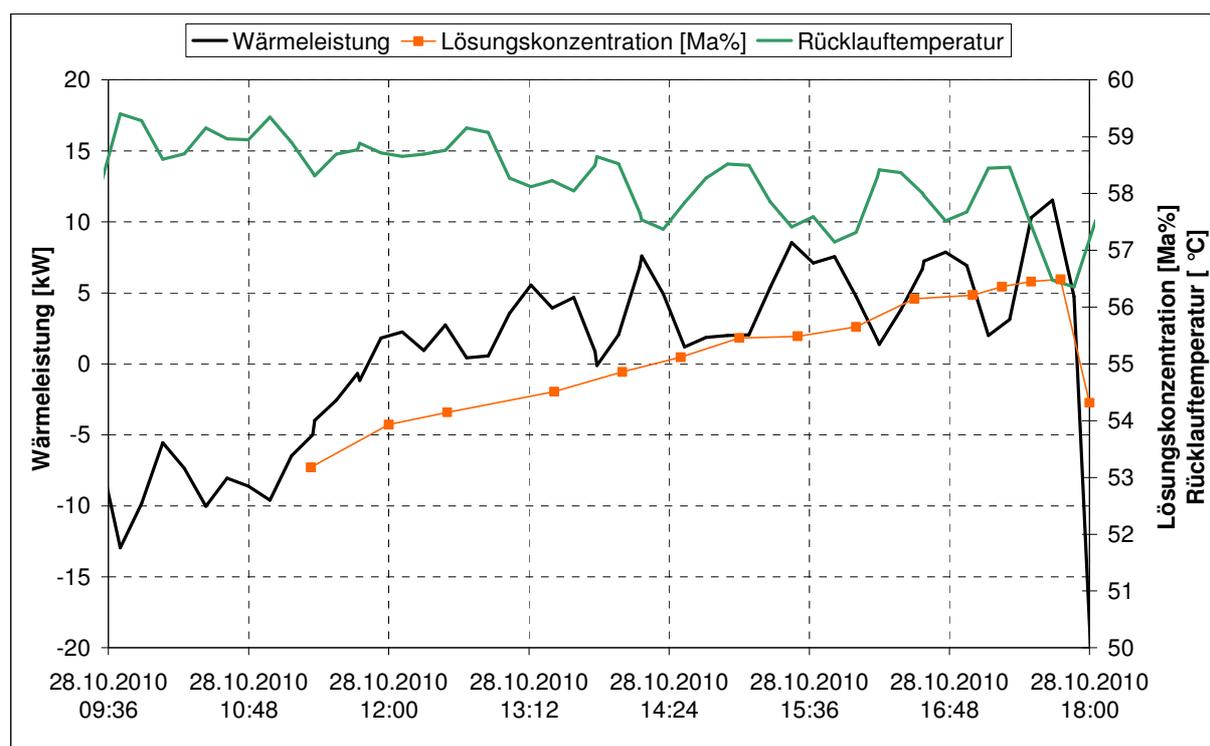


Abbildung 36: Konzentrationsverlauf und Leistung des Lösungswärmeübertragers bei experimentellen Untersuchungen mit Calciumnitratlösung vom 28.10.

In Abbildung 36 ist die Aufkonzentrierung der Calciumnitratlösung noch nicht abgeschlossen und nur ein Teil der Rauchgaswärme wird an das Heiznetz abgegeben. Die Schwankungen der ausgekoppelten Wärmeleistung ergeben sich nur durch den dargestellten Verlauf der Rücklauf-

temperaturen, da bei der weiteren Untersuchung die Kessel mit gleichem Brennstoff und unveränderlicher Leistung betrieben worden sind.

Bei Änderung der äußeren Einflüsse, wie Rauchgasfeuchte, -temperatur und Heiznetzrücklauftemperatur stellt sich ein neuer stationärer Zustand ein, der sich in einer Erhöhung oder Absenkung der Lösungskonzentration ausdrückt. Der Abfall der Lösungskonzentration und der Leistung des Lösungswärmeübertragers in Abbildung 36 am Ende des Versuchs ist durch Zumischung gering konzentrierter Ausgangslösung zu erklären.

Im Verlauf der Experimente mit Calciumnitrat machten sich einige Phänomene bemerkbar, die erwähnenswert sind.

Schaumbildung

Schaumprobleme sind häufig in Absorbern wässriger Lösungen von Substanzen mit hohem Molekulargewicht zu beobachten. Insbesondere die Anwesenheit von Kohlenwasserstoffen sowie auch das Vorhandensein feinsten Feststoffpartikel kann das Schäumen begünstigen [KIS03, WAS04]. Dadurch besteht bei Dauerbetrieb des Wäschers die Gefahr, dass Schaum die Rauchgasströmung im Rauchgaseintritt behindert und diese zum Erliegen bringt.

Im Falle einer Rauchgasbehandlung ist das besonders problematisch, weil Schaum mit dem Abgas ungehindert durch den Schornstein in die Umgebung gelangen kann. Das Erkennen von austretendem Schaum ist bei dieser Versuchsanlage aufgrund des aus GFK und Metall gefertigten Wäschers und Rauchgaskanals nicht möglich. Hier führte der aus aggressiver Salzlösung bestehende Schaum zur Korrosion des Rauchgaskanals. Durch Untersuchungen wurden bei auftretendem Schaum ein erhöhter Druckverlust sowie ein, bei geringeren Belastungen, auftretendes Fluten der Kolonne festgestellt [SEN11]. Das führt zu deutlich reduzierten Rauchgasdurchsätzen und damit zu einer Verringerung der Absorberleistung. Da ein ständiges Überwachen des Lösungskreislaufes bei plötzlich eintretender Schaumbildung nicht möglich war, wurden zur Verhinderung der Schaumbildung Inhibitoren eingesetzt. Diese zeichnen sich durch eine gute Verteilung auf der Schaumoberfläche sowie durch eine geringere Oberflächenspannung als die der schäumenden Flüssigkeit aus.

Es wurden geringe Mengen eines handelsüblichen auf Fettalkoholen basierenden Entschäumers (P3-prevafoam PB) hinzugefügt. Somit konnte der aufgetretene Schaum abgebaut sowie die weitere Schaumbildung gestoppt werden. Aufgrund der offenen Betriebsweise musste in unregelmäßigen Abständen der Entschäumer zugegeben werden.

Abrasion der Füllkörper

Die Keramikfüllkörper in der Schüttung sind ein weiterer kritischer Aspekt. Die abrasive Abnutzung der Füllkörper wurde als Ablagerung im Mischbehälter beobachtet. Ähnliches ist auch bei der HTBWT-Anlage der Sporthochschule Köln erkannt worden [WAR11]. Als mögliche Ursache wird von Schwingungen des Rauchgaskanals ausgegangen, die durch den Saugzug beziehungs-

weise Motor induziert werden und über die Rauchgasströmung in den Wäscher gelangen. Durch Einbau eines Kompensators am Rauchgaseintritt, der diese Bewegung aufnehmen kann, könnten diese Schwingungen minimiert werden.

Temperaturdifferenzen der Lösung in der Füllkörperschüttung

Bei der Versuchsdurchführung wurden die Temperaturprofile für vier verschiedene Experimente in Abbildung 37 des Wäschers aufgezeichnet.

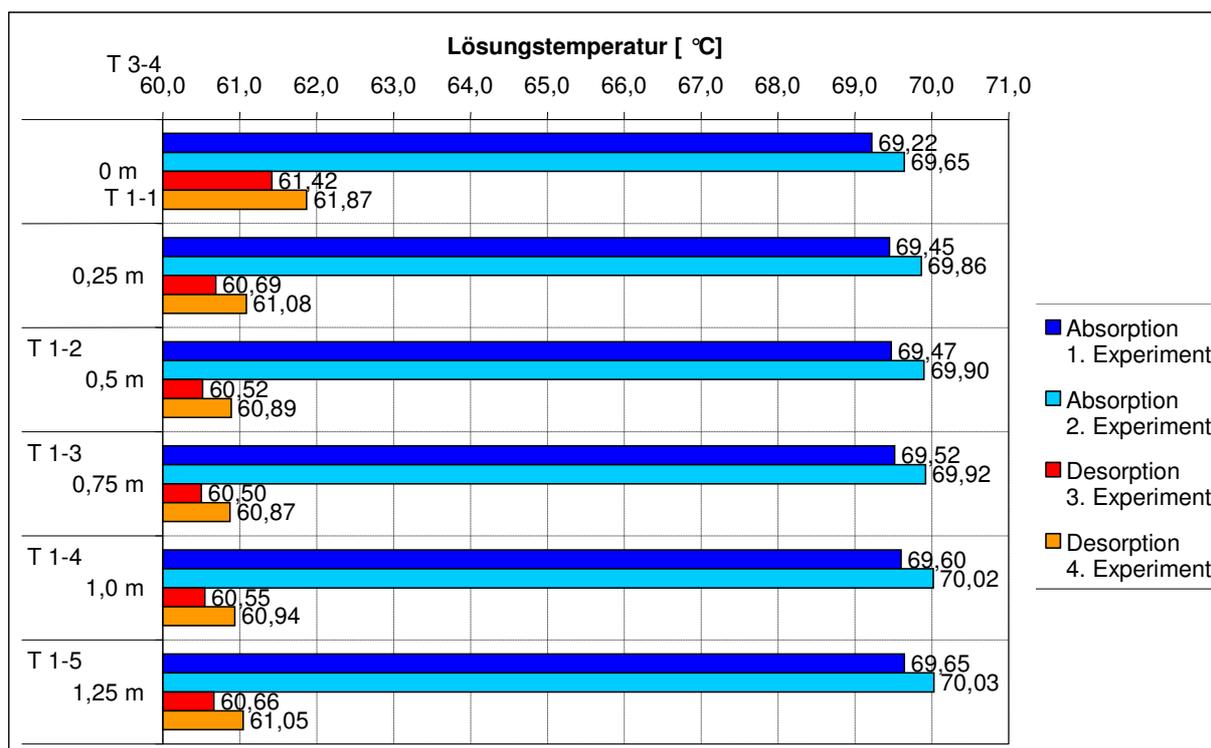


Abbildung 37: Experimentell bestimmte Lösungstemperaturen im Eintritt und in der Füllkörperschüttung für das Stoffsystem Calciumnitrat - Wasser

Hierbei konnte festgestellt werden, dass sich die Lösungstemperaturen über die gesamte Wäscherhöhe nur geringfügig ändern. Bei Absorption wurde eine Zunahme und bei Desorption eine Abnahme der Lösungstemperatur über die Füllkörperschütthöhe gemessen. Die Temperaturdifferenz zwischen Rauchgas und Lösung ist im Kolonnensumpf am größten und nimmt mit zunehmender Höhe ab. Daraus lässt sich keine Aussage über das quantitative Stoff- und Wärmetransportverhalten ableiten. Es ist jedoch davon auszugehen, dass die Abkühlung der Rauchgase sehr schnell, also im Wesentlichen unterhalb der ersten Temperaturmessung abläuft.

Die chemische Analyse der Calciumnitratlösung ergab nach dreimonatigem Betrieb einen sehr hohen Chloridgehalt von 17560 mg/L Lösung. Damit ist ein dauerhafter Einsatz von Calci-

umnitratlösung wegen der hohen Reaktivität des Chlorids unter diesen Rauchgasbedingungen als Absorptionsmittel nicht möglich.

Bei Wäscherbetrieb werden Stickoxide mit der Dampfphase ausgetragen. Das in der Lösung befindliche Chlor nimmt dessen Stelle ein. Es findet eine Substitution des Nitrat- durch das Chloridion statt. Parallel dazu wird noch eine erhebliche Menge an Schwefeloxid von der Lösung aufgenommen. Das führt unter speziellen thermischen und chemischen Bedingungen zur Calciumsulfatbildung und erhöht das Risiko von Ablagerungen.

4.3.3 Calciumchlorid

Calciumchlorid weist, wie im Kapitel Arbeitstoffsystem für Biomasserauchgas beschrieben, bessere thermodynamische Eigenschaften als Calciumnitrat auf. Wegen der korrosiveren Wirkung der Chloridionen ist sein Einsatz nur bei stark belasteten Rauchgasen als Absorptionsmittel zweckmäßig, da hierfür ohnehin spezielle Werkstoffanforderungen für alle Anlagenkomponenten gelten. Durch Experimente soll gezeigt werden, dass Calciumchloridlösung als Absorptionsmittel für Biomasserauchgas besser geeignet ist als die bisher verwendeten Nitratlösungen.

Dafür wurde analog zu Calciumnitrat unbenutzte Calciumchloridlösung in das Lösungsbecken gefüllt. Ein klarer Vorteil von Calciumchlorid ist die höhere Hygroskopizität im Vergleich zu Calciumnitrat. Deshalb muss weniger Wasser aus der Lösung ausgetrieben werden, um den stationären Zustand zu erreichen. Eine klare Aussage, wie belastet die Rauchgase sind, wird aus den Werten in Tabelle 18 deutlich. Probe 1 ist die unbenutzte Lösung im Anlieferungszustand. Nach einwöchigem Betrieb wurde Probe 2 und nach zweimonatiger Versuchsdauer Probe 3 entnommen und analysiert.

Tabelle 18: Untersuchungsergebnisse frischer und eingesetzter Calciumchloridlösung (Analyse Wasserlabor Vattenfall)

Probe	Konzentration [Ma-%]	pH-Wert [-]	Dichte [kg/m ³]	Chlorid [mg/l]	Nitrat [mg/l]	Sulfat [mg/l]	Eisen [mg/l]
1. Tag	36,4	8,6	1311	305.000	< 100	< 50	0,025
7. Tag	38,3	1,6	1375	337.000	400	70	446
60. Tag	47,0	1,3	1456	440.000	< 100	-	1300

Die Lösung im Anlieferungszustand liegt mit 36,4 Ma-% Salzkonzentration knapp unter dem Wert, der nach einer Woche gemessen wurde. Das Rauchgas weist demzufolge in dieser Versuchsfahrt einen wesentlich höheren Feuchtegehalt auf als bei vorherigen Einsätzen.

Bei Probe 3 ist die Calciumchlorid Konzentration so hoch, weil während dieses Experiments sehr niedrige Wasserdampfgehalte im Rauchgas vorlagen. Zudem zeigen die Proben 2 und 3 einen deutlich niedrigeren pH-Wert, was auf einen höheren Anteil freier Salzsäure zurückzuführen ist, die über das Rauchgas eingetragen worden sein muss. Die angestiegenen Eisenwerte sind Korrosionsabprodukte bzw. mitgerissener Rost aus Kessel und Rauchgaskanal.

Bei diesen Versuchen traten wie bei Calciumnitrat auch Abrasionsprodukte und Schaumbildung auf. Die Schaumbildung konnte aber aufgrund der geringeren Arbeitskonzentration durch eine niedrigere Dosierung des Entschäumers unterbunden werden.

4.3.4 Calciumchlorid - Zinkchlorid

Wie bereits im Kapitel zu Stoffsystemen für Biomasserauchgase angedeutet, ist das Dreistoffsystem Calciumchlorid-Zinkchlorid-Wasser für die Anwendung in offenen Absorptionsprozessen, insbesondere bei Biomasseabgasen, interessant. Aufgrund der hohen Löslichkeit des Zinkchlorids ist es als Zumischung für das weniger lösliche Calciumchlorid geeignet. Ziel ist, hier eine Verringerung des Wasserdampfpartialdruckes bei gleicher Lösungstemperatur zu erhalten. Deshalb wurde das aus den vorherigen Experimenten verwendete Calciumchlorid weiterhin genutzt und Zinkchloridlösung zudosiert. Die Zinkchloridkonzentration lag im Anlieferungszustand bei 70 Ma-%.

Aufgrund der fehlenden Desorption war eine gewollte Aufkonzentrierung der Basislösung Calciumchlorid nicht möglich, so dass nicht der erhoffte Effekt der Lösungsfeldverbreiterung der Ausgangslösung erreicht werden konnte. Es wurden die in Tabelle 19 enthaltenen Konzentrationen bei verschiedenen Rauchgasfeuchten gemessen. So kann aus den Lösungskonzentrationen vom 21.03. eine geringere Abgasfeuchte als am 18.03. abgeleitet werden.

Tabelle 19: Erreichte Lösungskonzentrationen verschiedener Experimente für das Dreistoffsystem Calciumchlorid-Zinkchlorid-Wasser bei verschiedenen Lösungstemperaturen

Datum	$T_{Lsg.}$ [°C]	$\rho_{Lsg.}$ [kg/m ³]	ζ_{CaCl_2} [Ma-%]	ζ_{ZnCl_2} [Ma-%]	ζ_{Salz} [Ma-%]	ζ_{H_2O} [Ma-%]
14.03.	57,97	1479,75	49,90	0	49,9	50,1
15.03.	58,73	1471,77	42,65	5,17	47,82	52,18
16.03.	60,60	1507,45	39,55	9,59	49,14	50,86
18.03.	60,31	1510,25	44,19	10,71	54,9	45,1
21.03.	59,6	1526,20	45,83	11,11	56,95	43,05

Aus den Ergebnissen kann eine Erhöhung der Salzkonzentration von rund 50 Ma-% bei reiner Calciumchlorid-Lösung auf 57 Ma-% bei der Gemischlösung nachgewiesen werden. Durch diese Erhöhung der Konzentration kann eine Verbesserung des Absorptionskreisprozesses erzielt werden, weil damit eine weitere Entfeuchtung des Rauchgases erreicht wird. Das Stoffsystem Calciumchlorid-Zinkchlorid-Wasser ist deshalb als Alternative gegenüber Calciumchlorid und Calciumnitrat zu bevorzugen.

Aufgrund fehlender experimenteller Stoffdaten erfolgte eine Berechnung der Dampfdrücke aus Einzelkomponenten. Sie ist in Anhang 18 aufgeführt. Die Stoffkennwerte für Calciumchlorid wurden den Arbeiten von Conde [CON09] und für Zinkchlorid von Timmermans [TIM60] entnommen. Nachdem festgestellt worden war, dass sich die Lösungstemperaturen in der Füllkörperschüttung nur geringfügig ändern, sind die Rauchgastemperaturen besonders interessant. Des-

halb wurde bei Experimenten mit diesem Stoffsystem die Rauchgastemperatur T 1-7 gemessen, um genaue Aussagen über das Temperaturprofil zu erhalten.

Wie die Messungen gezeigt haben, tritt das Rauchgas in die Füllkörperschüttung nahezu mit der gleichen Temperatur wie am Rauchgaskanaleintritt ein. Es kann davon ausgegangen werden, dass aufgrund von Kanalströmungen kein Phasenkontakt zwischen Lösung und Rauchgas vor der Füllkörperschüttung stattfindet.

In Abbildung 38 sind die Temperaturverläufe der Lösung (T 1-5) und des Rauchgases (T 1-7) dargestellt. Diese zeigen eine Differenz zwischen 0,9 und 1,1 Kelvin. Es ist anzunehmen, dass die gemessene Temperatur gleich der Abgastemperatur ist, weil bei Kontrolle des Messfühlers dieser nicht von Lösung benetzt war. Die Abkühlung des Rauchgases findet im unteren Teil der Füllkörperschicht statt und ist nach 17 cm noch nicht abgeschlossen.

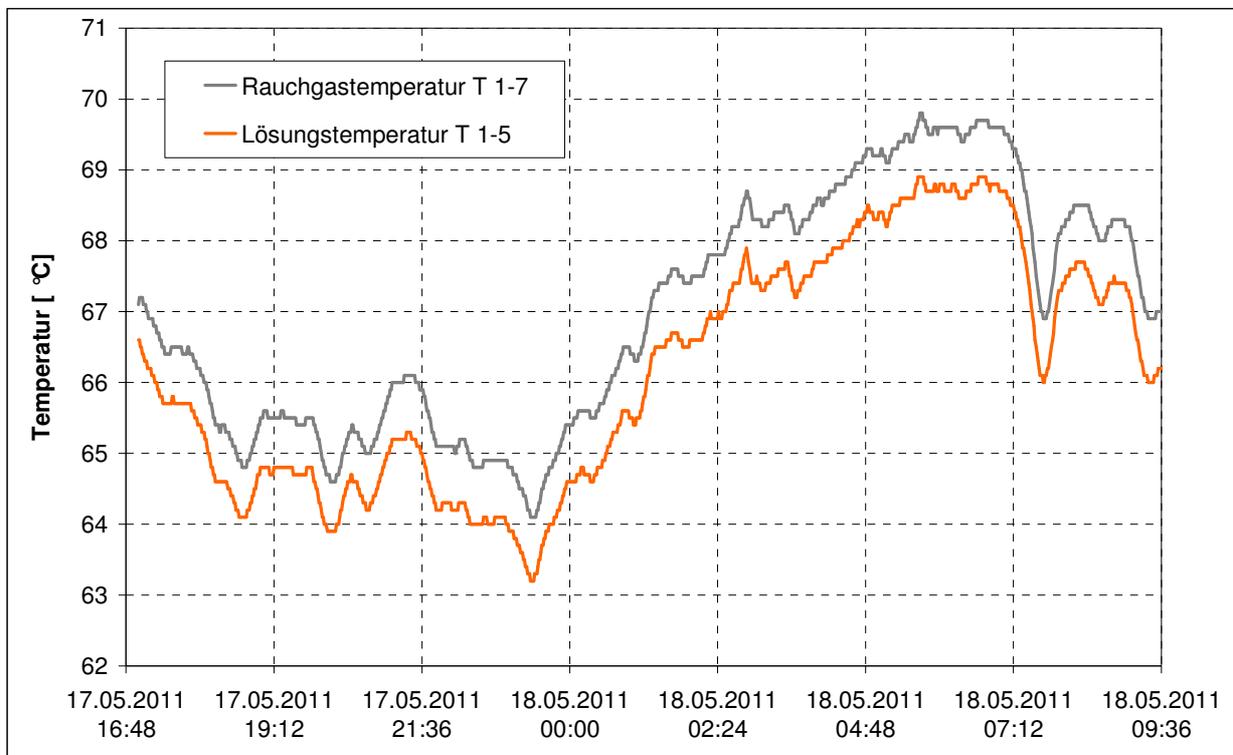


Abbildung 38: Lösungs- (T1-5) und Rauchgastemperatur (T1-7) bei 17cm (T1-7) und 25 cm (T1-5) Füllkörperschütthöhe

Bei einem weiteren Experiment mit der Versuchsanlage im Biomasseheizkraftwerk Klosterfelde wurde erprobt, ob durch die kontinuierliche Zugabe von Weißkalkhydrath (Calciumhydroxid) das in der Lösung enthaltene Sulfat-Ion als Calciumsulfat in der Suspension auskristallisiert. Es sind während des Betriebs circa 15 Kilogramm Calciumhydroxid über einen Zeitraum von 4 Stunden zudosiert worden. Dabei wurde auf ein nahezu vollständiges Auflösen geachtet. Um den Effekt der Sulfatbindung zu quantifizieren, sind je eine Probe davor, während des Auflörens und einen

Tag später entnommen und analysiert worden. Diese Laborergebnisse sind in Tabelle 20 aufgeführt.

Tabelle 20: Laborergebnisse der Lösungen vor, während und nach der Zudosierung von Weißkalkhydrath (CaOH)

Parameter	Einheit	Lösung vor dem Versuch	Lösung während des Versuchs	Lösung ein Tag später
pH-Wert	mS/cm	0,95	1,78	1,92
Chlorid	mol/l	10,11	10,17	10,4
Sulfat	mmol/l	0,47	3,85	3,38
Schwefel	mmol/l	0,78	10	9,53

Die Zugabe von Weißkalk hat erwartungsgemäß die freie Säure der Absorptionslösung minimiert. In allen Lösungen ist der Sulfatgehalt geringer als der entsprechende Wert für die Gesamtschwefelmenge. Der Sulfatgehalt in der unbehandelten Lösung ist niedrig und steigt nach der Zugabe von Weißkalkhydrath sogar an. Die Analyse ergab, dass kein Sulfat nachweisbar war und somit die Bildung von Gips ausgeschlossen werden kann. Es ist davon auszugehen, dass aufgrund der sehr geringen Sulfatkonzentration stattdessen Reaktionen mit dem im Rauchgas enthaltenen Kohlendioxid zu Calciumcarbonat (Calcit) bzw. eine Umwandlung von freier Salzsäure zu Calciumchlorid stattgefunden haben. Nach einwöchigem Dauerbetrieb wurde Calciumcarbonat als Bodensalz in einer nicht vernachlässigbaren Menge gefunden. Daraus wird ersichtlich, dass ein einstufiger Prozess aufgrund der geringen Sulfateinbindung zu Gips für einen dauerhaften Betrieb ungeeignet ist.

4.4 Modellierung des Stoff- und Wärmetransports in der Füllkörperschüttung

Während der Experimente wurden Lösungs- und Rauchgastemperaturen für den Wäscher gemessen, um sie mit einer Simulation der physikalischen Vorgänge im Absorber zu vergleichen. Dazu sollen Temperatur- und Konzentrationsprofile des Absorbers für die verschiedenen Arbeitslösungen erstellt werden. Im Wäscher finden Absorptions- und Desorptionsprozesse statt, die in Abhängigkeit der Wasserdampfpartialdrücke unterschiedlich ausgeprägt sind. Tritt ein Gas mit einer hohen Rauchgasfeuchte und einer niedrigen Rauchgastemperatur in den Wäscher ein, so findet bei hoch konzentrierter Salzlösung über die gesamte Füllkörperschüttung Absorption statt und die Lösung wird entsprechend verdünnt. Liegen hohe Rauchgastemperaturen und damit eine niedrige relative Feuchte vor, so kann es infolge der hohen Triebkräfte am Fuß der Kolonne zur Desorption kommen. Durch die Temperaturabhängigkeit der Partialdrücke im Rauchgas und in der Lösung drehen sich wegen der Temperaturabnahme des Rauchgases die Triebkräfte um und es kommt im oberen Teil der Kolonne zur Absorption von Wasserdampf. Um diese physikalischen Vorgänge zu quantifizieren, wurde ein Modell erstellt. Die Ergebnisse der Modellierung

werden mit den experimentellen Daten verglichen, um die Annahmen des Modells auf Sinnhaftigkeit zu überprüfen.

4.4.1 Berechnung des Stoff- und Wärmeübergangs

Die Berechnung geschieht unter Berücksichtigung des gekoppelten Stoff- und Wärmetransports auf Grundlage einer differentiellen Massen- und Energiebilanz.

Ausgehend davon, dass nur in der Füllkörperschüttung Stoff- und Wärmetransport auftreten, wurden, wie in Abbildung 39 dargestellt, für die Modellierung der Schüttung, diese in differentielle Elemente aufgeteilt.

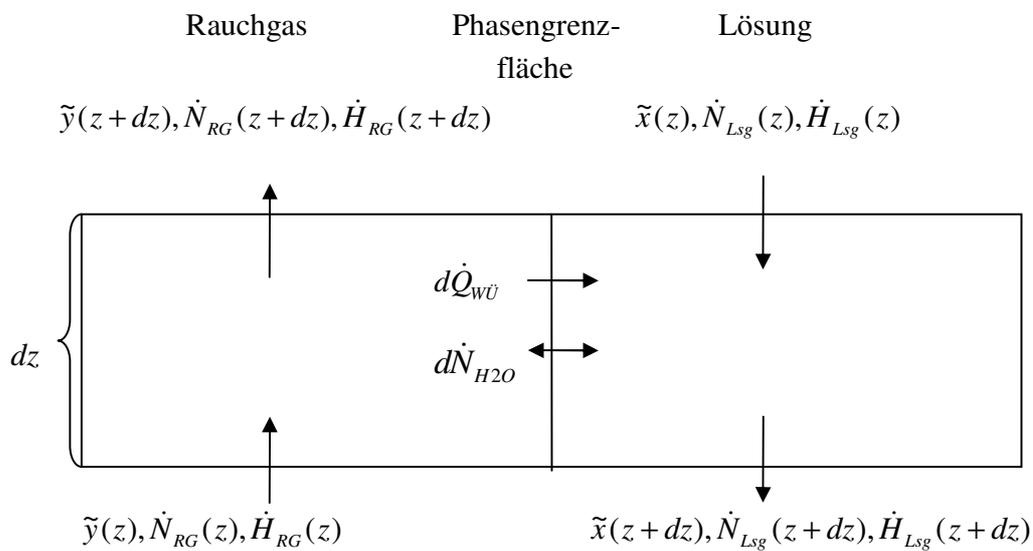


Abbildung 39: Bilanzströme an der Phasengrenzfläche

Zu Beginn werden die differentiellen Gesamtmassen- und die Gesamtenergiebilanz aufgestellt, die in Gleichung (39) und (40) aufgeschrieben sind. Für die Massenbilanz in Gleichung (39) gilt, dass die Wasserdampfbeladung des Rauchgases und die der Lösung in jedem Element z gleich ist. In der Kolonne ändert sich wegen der vorherrschenden Wasserdampfpartialdruckverhältnisse die Wasserdampfbeladung des Rauchgases. Der Rauchgasenthalpiestrom wird komplett von der Lösung aufgenommen, wobei der de- und absorbierte Wasserdampf mitberücksichtigt werden muss.

$$d\tilde{y} \cdot \dot{N}_{RG} = d\tilde{x} \cdot \dot{N}_{Lsg} \quad (39)$$

$$d\dot{H}_{RG} = d\dot{H}_{Lsg} \quad (40)$$

Die differentielle Energiebilanz an der Phasengrenzfläche lässt sich folgendermaßen formulieren:

$$\dot{H}_{RG}(z) - \dot{H}_{RG}(z + dz) = \dot{H}_{Lsg}(z + dz) - \dot{H}_{Lsg}(z) \quad (41)$$

Der Wärme- und Stoffübergang in der Füllkörperkolonne wird maßgeblich von der zur Verfügung stehenden Phasengrenzfläche und von weiteren Effekten, wie Rückvermischung beeinflusst. Aus experimentell ermittelten Daten kann das Verhältnis von spezifischer Phasengrenzfläche zu trockener spezifischer Füllkörperoberfläche mit folgender Beziehung, Gleichung (42), bestimmt werden [JOH06]. Für andere Füllkörper gibt es eine Vielzahl von Ansätzen zur rechnerischen Ermittlung der wirksamen Phasengrenzfläche [JAC70].

$$\frac{a_f}{a} = \frac{1,5}{\sqrt{4\mathcal{E}}} \cdot \left(\frac{\eta_L \cdot a}{\rho_L \cdot v_L \cdot 4\mathcal{E}} \right)^{0,2} \cdot \left(\frac{v_L^2 \cdot \rho_L \cdot 4\mathcal{E}}{\sigma_L \cdot a} \right)^{0,75} \cdot \left(\frac{g \cdot 4\mathcal{E}}{v_L^2 \cdot a} \right)^{0,45} \quad (42)$$

Zur Berechnung des Wärmetransports in der Füllkörperschüttung wurde Formel (43) verwendet.

$$d\dot{Q}_{WÜ} = k \cdot a_f \cdot A_{Boden} \cdot (\vartheta_{RG} - \vartheta_{Lsg}) \cdot dz \quad (43)$$

Für die Bestimmung des Wärmeübergangskoeffizienten wird ein vereinfachtes Modell genutzt, das den Wärmeübergangskoeffizient aus den bekannten Zusammenhängen des Energietransports in einer einphasig durchströmten Feststoffschüttung nach den Gleichungen (44) bis (47) berechnet. Durch diese Vereinfachung wurden trotz des zweiphasig durchströmten Systems, wie sich im späteren Verlauf herausstellt, realitätsnahe Werte erzielt. Der ermittelte α - Wert wird als k - Wert verwendet, da dieser den maßgeblichen Widerstand darstellt [VDI84, KRA03].

$$Nu_{lam} = 0,644 \cdot Re^{1/2} \cdot Pr^{1/3} \quad (44)$$

$$Nu_{turb} = \frac{0,037 \cdot Re^{0,8} \cdot Pr}{1 + 2,443 \cdot Re^{-0,1} (Pr^{2/3} - 1)} \quad (45)$$

$$Nu_m = 2 + \sqrt{Nu_{lam}^2 + Nu_{turb}^2} \quad (46)$$

$$\alpha = \frac{\lambda \cdot Nu_m}{d_{Füllkörper}} \quad (47)$$

Der Widerstand für den Stoffdurchgang wird nach Gleichung (48) ermittelt.

$$\frac{1}{k_G} = \frac{1}{\beta_{RG} \cdot c_{RG}} + \frac{m}{\beta_{Lsg} \cdot c_{Lsg}} \quad (48)$$

Mit ihm können die Partialdrücke der über die Phasengrenzfläche tretenden Molenströme bestimmt werden. Zu beachten ist, dass ohne Berücksichtigung der Mischungsenthalpie der Lösung nur mit der molaren Wärmekapazität und mit dem Molanteil der Gas- und Flüssigphase $m = \frac{d\tilde{y}}{d\tilde{x}}$, \tilde{y} , \tilde{x} gerechnet worden ist. Der gaseitige Stoffübergangskoeffizient wurde für verschiedene Füllkörper untersucht und lässt sich wie folgt aus Gleichung (49) ermitteln [KRA03]:

$$\beta_{RG} = C_g \cdot \sqrt[3]{\frac{\rho \cdot D_{RG}^2 \cdot v_{RG}^2}{\eta_{RG} \cdot d_{\text{Füllkörper}}}} \quad (49)$$

Die Größen C_g und C_f sind abhängig von der Füllkörperart und wurden von Mersmann [MER80] für keramische Raschigringe eingesetzt, da der Unterschied zu Pallringen vernachlässigbar gering ist. Für die Berechnung des Stofftransports in der Kolonne ist schließlich noch der flüssigkeitsseitige Stoffübergangskoeffizient erforderlich. Dessen Ermittlung erfolgt unter der Annahme, dass es sich um einen instationären Stoffübergang handelt, wobei die Konzentration sich mit der Zeit ändert und in der die Flüssigkeit zwischen zwei Füllkörpern immer wieder neu vermischt wird. Diese theoretischen Grundlagen wurden aufgrund der Penetrationstheorie von Higbie entwickelt [HIG35]. Liegt eine laminare Filmströmung vor, so kann nach Gleichung (50) der flüssigkeitsseitige Stoffübergangskoeffizient bestimmt werden [ZEC79]. Nachbetrachtungen mit anderen Gleichungen für die Stoffübergangskoeffizienten führen zu ähnlichen Ergebnissen [BIL99, OND68].

$$\beta_{Lsg} = C_f \cdot \sqrt{\frac{6 \cdot D_{Lsg}}{\pi \cdot d_{\text{Füllkörper}}}} \cdot \left(\frac{v_{Lsg} \cdot \sigma_{LSG}}{3 \cdot d_{\text{Füllkörper}} \cdot \rho_{Lsg}} \right) \quad (50)$$

Die Diffusionskoeffizienten für Wasserdampf in Luft konnten folgender Quelle entnommen werden [VTB81]. Für Calciumnitratlösung wurden in einer Arbeit von Öholm Diffusionskoeffizienten für 20 °C gemessen [ÖHO38]. Die für die Berechnungen erforderlichen Stoffkennwerte wurden von verschiedenen Autoren herangezogen [VTB81; DON06; KOL05; OAK00; FRA87]. Dichten und Viskositäten für das Dreistoffsystem Calciumchlorid-Zinkchlorid-Wasser sind aus einer Veröffentlichung von Helvenston und Mead übernommen worden [HEL64, MEA45]. Eine genaue Übersicht über die Herkunft der Stoffdaten ist in Anhang 19 enthalten. Für die Modellierung des Stofftransports wird ein gekoppeltes System verwendet. Hierbei wird die Absorptionswärme des Wasserdampfes in der Lösung, die zwischen Rauchgas und Lösung übertragen wird, aus Gleichung (51) berücksichtigt. Um mit hinreichender Genauigkeit zu berechnen, wurden die Temperaturen arithmetisch gemittelt.

$$\begin{aligned} d\dot{H}_{RG} &= d\dot{Q}_{WÜ} + d\dot{H}_{H_2O} \\ d\dot{H}_{H_2O} &= d\dot{N}_{H_2O} \cdot \tilde{M}_{H_2O} \cdot h^V \left(\frac{\vartheta(z)_{Lsg} + \vartheta(z)_{RG}}{2} \right) \\ \text{mit } h^V \left(\frac{\vartheta(z)_{Lsg} + \vartheta(z)_{RG}}{2} \right) &= h^V(\vartheta(z)_m) \end{aligned} \quad (51)$$

Bei Absorption von Wasserdampf führt die Einbeziehung der Lösungswärme zu einer höheren Lösungstemperatur und bei Desorption zu einer Abkühlung. Um den exakten Stoffdurchgangskoeffizienten zu erhalten, werden für deren Bestimmung die Molanteile der Gas- und Flüssigphase benötigt. Im ersten Berechnungsschritt wird ein Schätzwert vorgegeben. Mit der Annahme, dass

die Stoffströme für Rauchgas und Lösung über der Schütthöhe nahezu konstant sind und keine axiale Rückvermischung auftritt, gelten für den übertragenen Stoffstrom im Rauchgas und in der Lösung die Gleichungen (52) und (53).

$$d\dot{N}_{H_2O}^{RG} = \dot{N}_{RG} \cdot d\tilde{y} - d\dot{N}_{H_2O} = \dot{N}_{RG} \cdot \frac{dp_{H_2O}^{RG}}{p} - \frac{p_{H_2O}^{RG} - p_{H_2O,GG}^{Lsg}}{p} \cdot A_{Boden} \cdot k_G \cdot a_f \cdot dz \quad (52)$$

$$d\dot{N}_{H_2O} = A_{Boden} \cdot k_G \cdot a_f \cdot \frac{p(z)_{H_2O}^{RG} - p(z)_{H_2O,GG}^{Lsg}}{p} \cdot dz \quad (53)$$

Durch Zusammenfügen von Stoff- und Energiebilanz ist eine analytische Berechnung nicht möglich, deshalb muss entkoppelt werden. Der differentielle Energieinhalt der Lösung ergibt sich aus dem Lösungswärme- und dem sensiblen Wärmestrom. Durch Einsetzen der Gleichungen (39) und (53) in Gleichung (54) ergibt sich vorerst eine Differentialgleichung mit zwei Unbekannten.

$$\begin{aligned} \dot{N}_{Lsg} \cdot \overline{c p}_{Lsg} \cdot d\vartheta(z)_{Lsg} + d\dot{N}_{H_2O} \cdot h(\vartheta(z)_m)^V + d\dot{Q}_{WU} &= 0 \\ = \dot{N}_{Lsg} \cdot \overline{c p}_{Lsg} \cdot d\vartheta_{Lsg} + A_{Boden} \cdot k_G \cdot a_f \cdot (p(z)_{H_2O}^{RG} - p(z)_{H_2O,GG}^{Lsg}) \cdot dz + k \cdot a_f \cdot V_{Kolonne} \cdot (\vartheta_{RG} - \vartheta_{Lsg}) \cdot dz \end{aligned} \quad (54)$$

Als Ergebnis dieser Differentialgleichung (54) folgt Gleichung (55), mit der die Temperatur für die festgelegte Schrittweite z errechnet werden kann.

$$\begin{aligned} \vartheta(z + \Delta z)_{Lsg} &= \vartheta(z)_{Lsg} \cdot e^{\frac{k_G \cdot a_f \cdot A_{Boden} \cdot \Delta z}{\dot{N}_{H_2O} \cdot \overline{c p}_{Lsg}}} \\ &+ \left(\frac{\tilde{M}_{H_2O} \cdot h(\vartheta(z)_m)^V \cdot k_G \cdot a_f \cdot (p(z)_{H_2O}^{RG} - p(z)_{H_2O,GG}^{Lsg}) - \vartheta(z)_{RG} \cdot k \cdot a_f}{k \cdot a_f} \right) \cdot \left(e^{\frac{k_G \cdot a_f \cdot A_{Boden} \cdot \Delta z}{\dot{N}_{H_2O} \cdot \overline{c p}_{Lsg}}} - 1 \right) \end{aligned} \quad (55)$$

Aufgrund von $p_{H_2O}^{Lsg}(z) = p_{H_2O}^{Lsg}(\vartheta_{Lsg}(z), \xi_{Lsg})$ ist kein analytisches Lösen, aber eine iterative Berechnung der Gleichung (55) mit der Lösungstemperatur als Variable möglich.

4.4.2 Festlegung der Randbedingungen

Für die Modellierung des Wärme- und Stoffübergangs wurden folgende Ausgangswerte bzw. Randbedingungen festgelegt.

Die geometrischen Abmessungen des Wäschers sind:

- Kolonnenhöhe 4 m
- Kolonnendurchmesser 600 mm
- Schütthöhe 1,5 m

Die Rauchgas- und Lösungsparameter sind aus Experimenten übernommen worden.

- Rauchgaseintrittstemperatur 163,8 °C
- Rauchgasvolumenstrom 350 Nm³/h

- Lösungseintrittstemperatur 66,3 °C
- Lösungsvolumenstrom 7 m³/h

Die eingesetzten Füllkörper sind keramische Pallringe mit folgenden Abmessungen:

- Durchmesser 25 mm
- spezifische Oberfläche 220 m²/m³
- freies Volumen 75 %

Nach Lösung vorangegangener Gleichungen ergeben sich beim Betrachten der Experimente realitätsnahe Ergebnisse, die im folgenden Kapitel aufgezeigt und diskutiert werden. Die detaillierten Ergebnisse sind in Anhang 22 bis Anhang 24 aufgeschrieben.

4.4.3 Auswertung und Zusammenfassung der Ergebnisse

Im Folgenden sollen die simulierten Temperatur- und Konzentrationsprofile in Abbildung 40 exemplarisch für das Stoffsystem Calciumnitrat-Wasser diskutiert werden. An dem Temperaturprofil erkennt man die schnelle Abkühlung des Rauchgases. Durch die große Wärmeübertragerfläche in der Füllkörperschüttung kann der Wärmetransport schnell ablaufen. Aufgrund der viel größeren Wärmekapazität der Lösung gegenüber der des Rauchgases ist bereits nach 25 cm Schütthöhe die Temperaturdifferenz zwischen Rauchgas und Lösung so gering, dass nur noch ein geringer fühlbarer Wärmestrom übertragen wird [STI71]. Das ist durch die Messung der Rauchgastemperatur in der Schüttung bestätigt worden. Bei dem Experiment mit der Calciumchlorid-Zinkchlorid-Lösung wurde in einer Schütthöhe von 133 Zentimetern eine Temperaturdifferenz zwischen Rauchgas und Lösung von 0,7 bis 1,1 Kelvin ermittelt. Wie aus den Ergebnissen der Modellierung zu ersehen, liegt die Temperaturdifferenz über 2 Kelvin bei Betrachtung der Calciumnitratlösung. Ursache ist die geringe Wärmekapazität dieser gegenüber der Gemischlösung.

Die am Lösungswärmeübertrager ausgekoppelte Wärmeleistung, die sich aus der Enthalpiedifferenz zwischen Rauchgasein- und Rauchgasaustritt ergibt, beträgt aufgrund gleicher Lösungstemperaturen und Rauchgasparameter für alle drei Salzlösungen 13,34 kW.

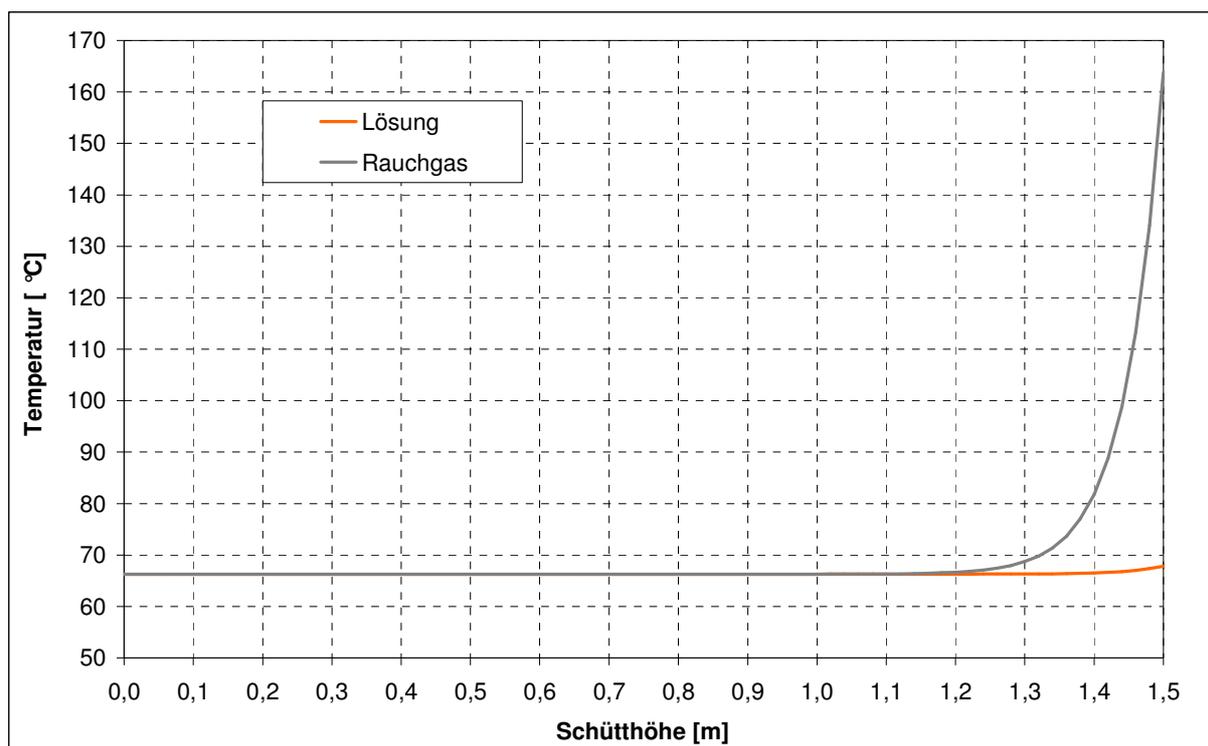


Abbildung 40: Simuliertes Temperaturprofil für Calciumnitratlösung und Rauchgas in der Füllkörperschüttung

Das Stoffübergangsprofil, in Abbildung 41, zeichnet sich durch eine kurze Desorptions- und eine lange Absorptionszone aus. Das erklären die hohen Triebkräfte am Kolonnensumpf. Da die größten Wasserdampfpartialdruckdifferenzen zwischen Lösung und Rauchgas am Kolonnensumpf auftreten, geht ein hoher Wasserdampfstrom von der Lösung in das Rauchgas über. Wegen dieser Triebkräfte ist der Bereich der Desorption gegenüber der Absorption sehr intensiv ausgeprägt. Durch die schnelle Abkühlung des Rauchgases kehrt sich mit steigender Füllkörperschütthöhe die Richtung des Stoffstromes um, so dass ab 1,33 Metern nur noch Absorption stattfindet. Aufgrund der hygroskopischen Eigenschaften von Calciumnitrat ändert sich der Partialdruck in der Lösung bei gleichbleibender Temperatur nicht so extrem wie im Rauchgas bei Wasseraufnahme oder -abgabe. Dadurch wird die treibende Partialdruckdifferenz am Kolonnenkopf mit der Lauflänge anfangs größer. Daraus ergibt sich zuerst eine Vergrößerung des Stoffstromes, bevor dieser wieder stark abfällt, wenn ein merklicher Wärmestrom auftritt. Zu erklären ist es durch die extreme Temperaturabhängigkeit des Wasserdampfpartialdruckes in der Salzlösung, wobei der Partialdruck im Rauchgas nahezu temperaturunabhängig ist. Ist der Rauchgasvolumenstrom und damit die Wassermenge, die aus dem Rauchgas absorbiert wird, wie hier sehr viel kleiner gegenüber dem Lösungsmassenstrom, spielt der sensible Wärmestrom, gegenüber dem Stofftransport und der damit übertragenen Absorptionswärme, eine entscheidende Rolle. Umso geringer die Rauchgaseintrittstemperatur und damit die Rauchgasenthalpie ist, desto schwächer ist der Desorptionsbereich ausgeprägt. Das bedeutet, dass weniger Wasser aus der Lösung desorbiert und

anschließend weniger Wasserdampf absorbiert wird. Einen Einfluss der Rauchgaseintrittstemperatur auf die Lösungskonzentration gibt es nicht, denn diese wird über die Rauchgasfeuchte und Lösungseintrittstemperatur am Kolonnenkopf festgelegt. Das Temperaturniveau der Wärmeauskopplung und die Qualität der Wärmeübertragung bestimmen die Lösungseintrittstemperatur.

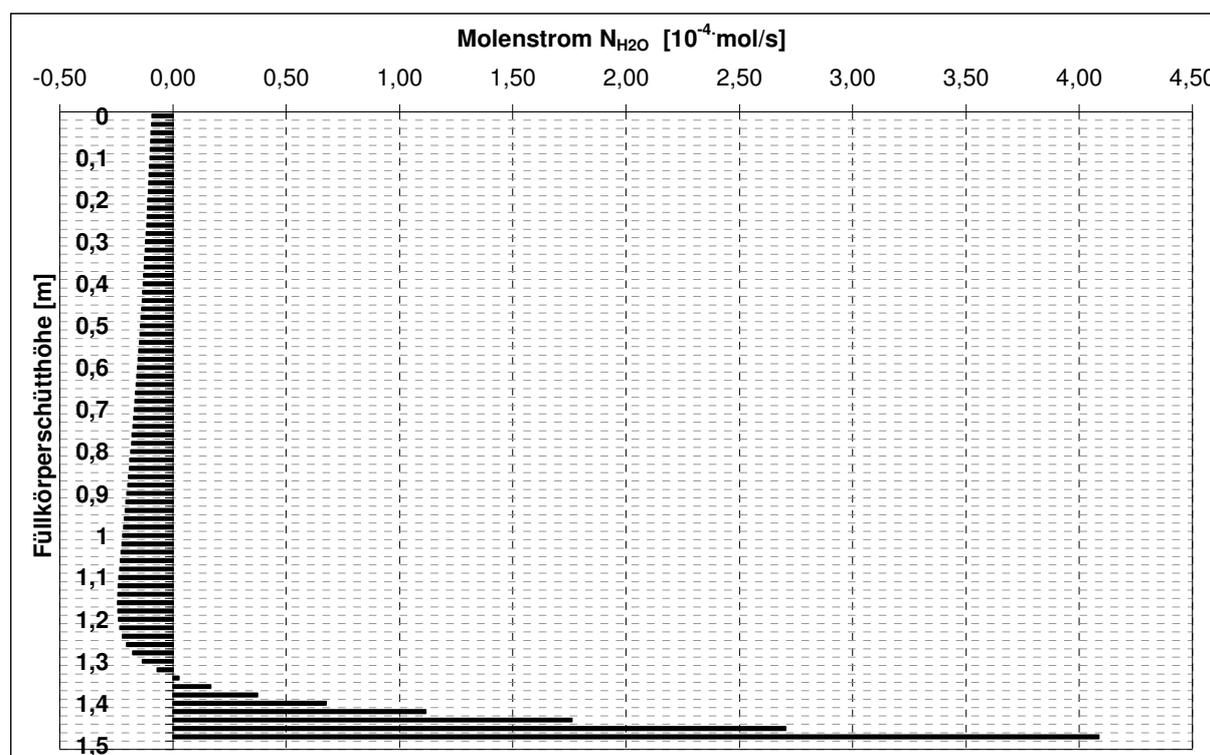


Abbildung 41: Simuliertes Stoffübergangsprofil für Calciumnitratlösung und Rauchgas in der Füllkörperschüttung

Eine Nachbetrachtung unter Berücksichtigung der Mischungsenthalpie der Lösung liefert Abweichungen von maximal 0,01 Kelvin vom Ergebnis. Deshalb ist eine Vernachlässigung der Mischungsenthalpie für die Calciumchlorid- und die Gemischlösung aus Calciumchlorid-Zinkchlorid gegeben.

Zur Vergleichbarkeit mit anderen Arbeitslösungen soll für die Darstellung der Temperaturverläufe aufgrund unterschiedlicher Randbedingungen eine normierte dimensionslose Temperatur nach Gleichung (56) eingeführt werden.

$$\tau = \frac{T_{RG}(z)}{T_{Lsg\cdot ein}} \tag{56}$$

Dafür wird der Quotient aus berechneter Rauchgastemperatur der Füllkörperschütthöhe z und der Lösungseintrittstemperatur gebildet und über der Schütthöhe aufgetragen.

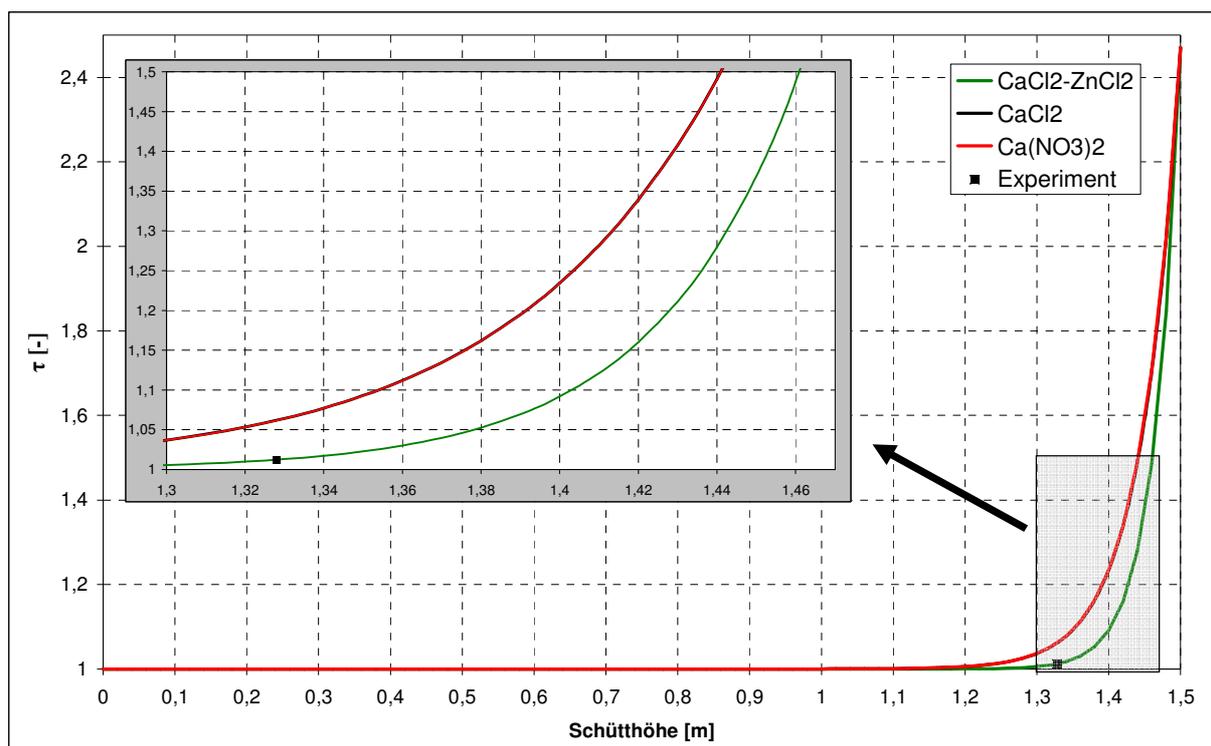


Abbildung 42: Normierte Rauchgastemperaturverläufe über der Füllkörperschütthöhe für verschiedene Arbeitslösungen

Aus Abbildung 42 wird deutlich, dass die Abkühlung des Rauchgases bei Calcium-Zinkchloridlösung wesentlich schneller abgeschlossen ist. Es sind zusätzlich für das Stoffsystem Calciumchlorid-Zinkchlorid die experimentellen Daten aus Abbildung 38 enthalten, um zu zeigen, dass die modellierten Verläufe sehr gut mit den gemessenen Werten übereinstimmen.

Bei Einsatz von Calciumnitrat- oder Calciumchlorid, die beiden Kurven sind nahezu identisch, ist die Abkühlung des Rauchgases erst nach 30 Zentimeter Schütthöhe erreicht, während bei der Mehrkomponentenlösung diese nach 20 Zentimetern nahezu abgeschlossen ist. Die Ursache liegt in der viel stärkeren Hygroskopizität der Mehrkomponentenlösung. Das wird in Abbildung 43 ersichtlich, in der die Molenströme des übergehenden Wassers eingezeichnet worden sind.

Aufgrund der stärkeren Dampfdruckerniedrigung bei der Mischlösung als bei wässrigem Calciumnitrat sowie -chlorid wird weniger Wasser aus der Lösung desorbiert. Dadurch wird das Rauchgas am Kolonnenfuß durch die Lösung stärker abgekühlt. Die Stoffübergangs- und durchgangskoeffizienten des Mehrstoffsystems sind wegen der höheren Viskosität, bedingt durch die zugemischte Zinkchloridlösung, kleiner als die der verwendeten Calciumchlorid- und Calciumnitratlösung. Trotzdem bewirkt das Additiv Zinkchlorid eine weitere Erniedrigung der Wasserdampfpartialdrücke. Dadurch kann ein höherer Latentwärmestrom dem Rauchgas entzogen werden. Das wird durch die flüssigkeitsseitigen Diffusions-, Stoffübergangs- und den Stoffdurch-

gangskoeffizienten deutlich gemacht, die in Tabelle 21 aufgeführt sind. Die Konzentrationen, Rauchgasfeuchten sowie die Temperaturen stammen aus verschiedenen Experimenten.

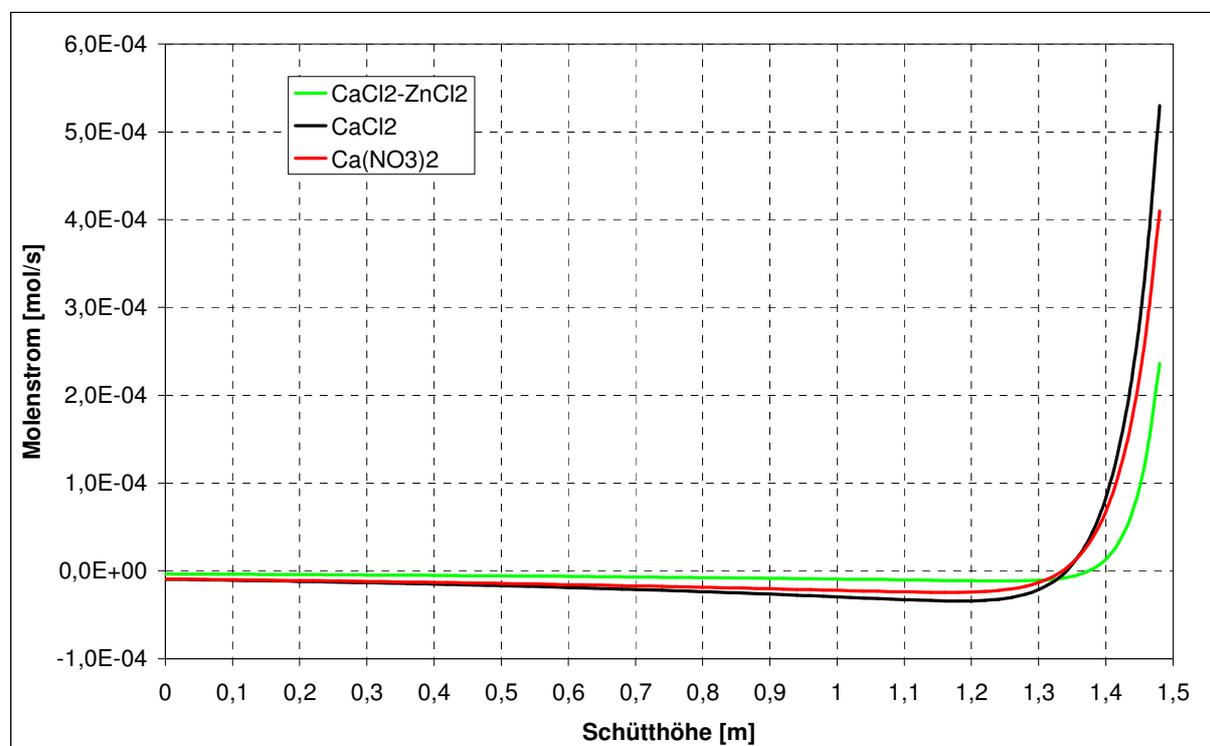


Abbildung 43: Wasser - Molenströme in Füllkörperschüttung für verschiedene Arbeitslösungen

In einer Arbeit von Doan wird der durchschnittliche Stoffübergangskoeffizient über die gesamte Füllkörperhöhe $k_g aH$ für experimentelle Untersuchungen in einer Packungskolonne mit Calciumchloridlösung und feuchter Luft aufgeführt [DOA00]. Um die errechneten Daten damit vergleichen zu können, wurde ein Wert aus dem Stoffdurchgangskoeffizient, der Phasenkontaktfläche, der Schütthöhe sowie dem Prozessdruck gebildet.

Aus den vorliegenden Untersuchungen ist für das Stoffsystem Calciumchlorid-Wasser ein Wert von $129,4 \text{ kmol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{atm}$ ermittelt worden. Dieser weist eine geringe Abweichung mit dem in der Literatur aufgeführten Wert von $144 \text{ kmol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{atm}$ auf.

Tabelle 21: Diffusions-, Stoffübergangs- und Stoffdurchgangskoeffizienten für die untersuchten Stoffsysteme bei gleichen Rauchgaseintrittstemperaturen und unterschiedlichen Rauchgasfeuchten

	Einheit	Ca(NO ₃) ₂	CaCl ₂	CaCl ₂ - ZnCl ₂
$\zeta_{Lsg.}$	[Ma-%]	66,89	49,433	44,19 – 10,71
x_{H_2O}	[g/kg tr.Luft]	50,6302	50,521	51,212
D_F	[m ² /s]	$8,6 \cdot 10^{-10}$	$7,36 \cdot 10^{-08}$	$9 \cdot 10^{-09}$
β_F	[m/s]	$4,11 \cdot 10^{-09}$	$3,63 \cdot 10^{-07}$	$4,5 \cdot 10^{-08}$
k_g	[mol/(m ² s)]	0,104	0,169	0,135
$k_g aH$	[kmol/(m ² h atm)]	82,432	129,353	107,141

Modellierung und Experimente haben gezeigt, dass das Stoffsystem Calciumchlorid-Zinkchlorid-Wasser nicht nur für geschlossene Wärmetransformatoren [BAR98], sondern auch für offene Absorptionsprozesse zur energetischen Nutzung feuchter Abgase aus Biomassefeuerung gut geeignet ist.

Aus den experimentellen Ergebnissen wird im nachfolgenden Kapitel ein Verfahrenskonzept dargelegt, welches besonders die Schadstoffbelastung berücksichtigt. Dieses Konzept wird theoretisch beschrieben und anschließend thermodynamisch berechnet und zum Schluss wirtschaftlich bewertet.

5 Entwicklung eines Anlagenkonzepts für einen offenen Sorptionskreisprozess zur Wärmerückgewinnung von Biomasserauchgasen

Ausgehend von der Bewertung der derzeitigen Prozessführung, der Arbeitsstoffsystemauswahl und den experimentellen Untersuchungen wird in diesem Kapitel ein mögliches Verfahrenskonzept vorgestellt und dessen Vor- und Nachteile diskutiert. Anschließend wird die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens für verschiedene Einsatzfälle betrachtet.

5.1 Konzeptentwicklung

Grundsätzlich wird das Verfahren genutzt, um Abwärme aus Abluftströmen mit einem hohen Feuchteanteil energetisch zurückzugewinnen. Durch den direkten Kontakt zwischen Arbeitslösung und Rauchgas findet zugleich eine Rauchgasreinigung statt. Die bisher kommerziell bei reinen Erdgasverbrennungsanlagen eingesetzte Technologie zeigt hierbei interessante Phänomene. So sind, wie in einem Aufsatz veröffentlicht, Gipsrückstände und hohe Chloridgehalte in den Lösungen gefunden worden [BAC11]. Da es sich bei Biomasse um einen inhomogenen Brennstoff handelt, der zum Teil hohe Chlor- und Schwefelanteile aufweist, muss besonders die Aufnahme von Schadstoffen in die Arbeitslösung berücksichtigt werden. So führt die Einbindung von Chlorwasserstoff in calciumhaltige Lösungen zu Calciumchlorid. Somit ist der Einsatz von chloridhaltigen Lösungen, wie Calcium- und Zinkchloridlösungen für Biomasserauchgase naheliegend, da diese Salze neben der korrosionsfördernden Eigenschaft gegenüber metallischen Werkstoffen eine hohe Dampfdruckerniedrigung sowie eine gute Löslichkeit besitzen [BAC11].

Die Priorität liegt somit beim Schwefel, der im Brennstoff schwerpunktmäßig zwischen 0,05 - 0,8 Ma-% in der Trockenmasse vorliegen kann [KAL01]. Das im Verbrennungsprozess entstandene Schwefeldioxid wird bei niedrigen Temperaturen unter Anwesenheit von Schwermetallen zu SO_3 oxidiert und reagiert anschließend mit Wasser zu schwefeliger Säure bzw. Schwefelsäure oder mit einer Calciumchloridlösung zu Calciumsulfat. Das weist im Gegensatz zu Calcium- und Zinkchlorid eine sehr geringe Löslichkeit auf, die entgegen einer Vielzahl von Salzen mit steigender Temperatur abnimmt und daher an den Wärmeübertragerflächen, speziell im Desorber und regenerativen Wärmeübertrager, kristallisieren kann. Bedingt durch die hohen Prozesstemperaturen und die geringen Plattenabstände führen hier Ablagerungen zu einem zusätzlichen Druckverlust und im schlimmsten Fall kann es zu Verstopfungen kommen. Daher muss bei kritischer Konzentration das Sulfat aus dem Prozess entfernt werden. Diese liegt bei Temperaturen um 50 °C bei 0,2 Ma-% und bei 80 °C bei 0,1 Ma-% [LOO03].

Grundsätzlich gibt es zwei Wege, um einen dauerhaften Betrieb zu gewährleisten. Erstens kann durch Zusatz von Weißfeinkalk oder Kalkmehl eine Suspensionslösung entstehen, in der unter Freisetzung von Kohlenstoffdioxid Calciumsulfat ausfällt. Nach dem Sedimentieren wird es aus dem Prozess geschleust. Vorteil dieses Konzepts, wie in Abbildung 44 dargestellt, ist die ein-

stufige Prozessführung, in der nur ein Wäscher bzw. Absorber und damit nur ein Lösungskreislauf benötigt wird. Die in der Versuchsanlage erfolgten Experimente haben gezeigt, dass nur ein sehr geringer Anteil des in der Lösung befindlichen Sulfats in fester Form gebunden werden kann. Jedoch wegen der hohen Schadstoffbelastung der Biomasserauchgase ist ein einstufiger Prozess nicht für einen kontinuierlichen Dauerbetrieb geeignet, da das anfallende Calciumsulfat in der Füllkörperschüttung und in den Plattenwärmeübertragern kristallisiert.

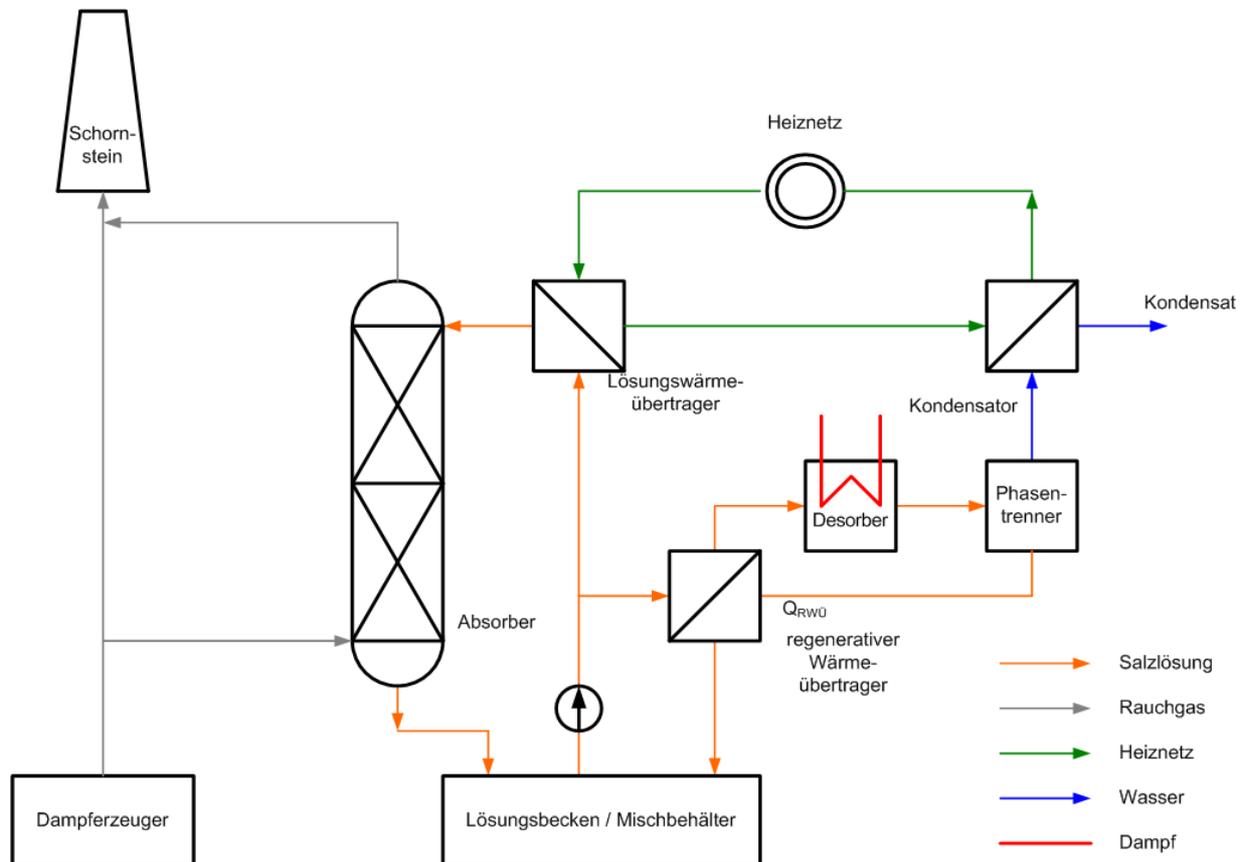


Abbildung 44: Anlagenkonzept eines offenen einstufigen Absorptionskreisprozesses

Deshalb ist eine Weiterentwicklung des derzeitigen Anlagenkonzepts notwendig. Mittels einer vorgeschalteten Reinigungsstufe müssen die problematischen Rauchgasbestandteile abgetrennt werden. Aus diesem Grund wird im Vorwaschprozess statt einer Füllkörperkolonne eine Schaumkolonne ohne Füllkörper, Packungen oder sonstigen Einbauten eingesetzt. Dadurch kann ein Zusetzen des Apparats verhindert werden. Grundsätzlich durchströmen Rauchgas und Lösung im Gegenstrom den zylindrischen Behälter. Das Abgas wird mit einem konzentrischen Ringverteiler über den gesamten Kolonnenquerschnitt am Fuß der Kolonne eingebracht. Damit soll ein gleichmäßiges Schäumen des Wäschers erzeugt werden. Hier kann das Phänomen der Schaumbildung, wie bei den experimentellen Untersuchungen, genutzt werden. An der Schaumoberfläche wird eine Möglichkeit geschaffen, dass durch Verwendung von Calciumchlorid als Wasch-

flüssigkeit und Zusatz von Kalkstein Calciumsulfat gebildet wird und in der Suspension kristallisiert. So kann indirekt die adiabate Schaumkolonne als Kristallisator betrieben werden.

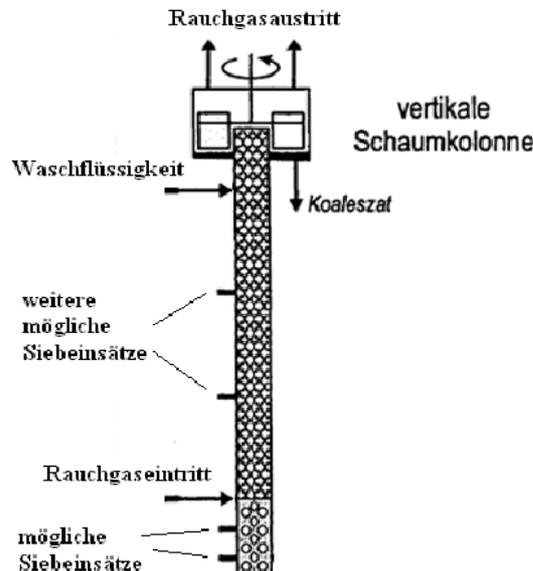


Abbildung 45: Vertikale Schaumkolonne für den Vorreinigungsprozess [WIT00]

Um ein Mitreißen des Schaums in die nächste Kolonne zu verhindern, soll eine mechanische Zerstörung des Schaums stattfinden, wie es in Abbildung 45 ersichtlich ist. Das kann durch Einbringung von Scherkräften erfolgen. Einen Überblick zu unterschiedlichen Schaumzerstörungsmethoden liefern Pahl und Franke [PAH95].

Durch Hinzufügen von Kalkstein wird der pH-Wert stabilisiert und die Schwefeloxidaufnahme aus dem Rauchgas verbessert. Des Weiteren kann eine gezielte Dosierung von Gipskristallen als Kristallisationskeime die Bildung von Gips begünstigen. Die Aufkonzentrierung im Schaum findet beim Aufsteigen in der Kolonne statt. Hierbei entstehen Gipskristalle, die je nach Größe durch die Schwerkraft nach unten fallen. Weil keine Einbauten verwendet werden sollen, fällt der Gips im Kolonnensumpf an, wo ein feines Sieb angebracht ist. Die Verwendung von zwei Sieben im Wechsel garantiert ein Austausch während des Prozesses. Durch die Verformbarkeit des Siebwerkstoffs, z.B. EPDM kann der spröde Gips von der Oberfläche abplatzen. Da an der Kolonnenwand ebenfalls Kristallablagerungen auftreten und diese zu einer Verengung des Kolonnenquerschnitts führen, kann unter Verwendung einer elastischen Riffel-Innenauskleidung aus Kunststoff mittels leichter mechanischer Druckstöße analog zum Sieb eine erforderliche Abreinigung von Gipskristallen erfolgen. Die Menge an benötigtem Kalkstein richtet sich nach dem pH-Wert und der Schwefeloxidkonzentration im gereinigten Abgas.

Vorteil dieser Betriebsweise ist der einfache Apparateaufbau sowie geringe Energie-, Investitions- und Betriebskosten. Das Lösungsbecken muss konstruktiv so verändert werden, dass der kontinuierlich anfallende Gips sedimentiert und anschließend ausgeschleust werden kann.

Neben den chemischen Bestandteilen sind noch Asche und Staubpartikel im Rauchgas enthalten. Durch eine gründliche Vorreinigung des zu behandelnden Rauchgasstromes in einem Schlauchfilter war nach Versuchen in der Testanlage die Staubeinbindung in die Lösung gering. Der Staubanteil im behandelten Rauchgas (Reingas) des Biomasseheizkraftwerkes Klosterfelde betrug durchschnittlich 2 mg/Nm^3 . In der Annahme von $5000 \text{ Nm}^3/\text{h}$ Rauchgas und 6.000 Betriebsstunden pro Jahr werden sich 60 kg Feststoff jährlich in der Lösung anfinden. Ein höherer Staubanteil im Abgas verlangt zusätzlich das Vorreinigen des Rauchgases, was nach Stand der Technik mittels Schlauch- und Taschenfilter problemlos möglich ist. Im nächsten Abschnitt sollen die einzelnen Verfahrenskonzepte kurz erläutert werden.

5.1.1 Vorstellung des neuen zweistufigen Anlagenkonzepts

Nachdem die dargelegten Gründe für eine vorgeschaltete Reinigungsstufe sprechen, stellt sich die grundlegende Frage nach der Wahl der Waschlösung, die sich mit den wesentlichen Anforderungen an das Absorptionsmittel im Kapitel 3.1 deckt. Dafür gibt es zwei Optionen, zum einen Wasser und zum anderen eine hygroskopische Lösung. Zunächst soll Wasser als eine Möglichkeit vorgestellt werden, das aufgrund der Verfügbarkeit, des Preises und der einfachen Entsorgung vorteilhaft ist, aber thermodynamische sowie wirtschaftliche Nachteile aufweist.

Vorwäsche mit Wasser

In Abbildung 46 ist das Anlagenschema mit einem Vorwäscher, der mit Wasser als Waschlösung betrieben wird, aufgezeigt.

Wasser ist als Waschlösung für die Staub- und Chlorwasserstoffbestandteile gut geeignet. Beim Binden des Schwefeldi- und trioxids in Wasser entsteht Salzsäure (HCl), schwefelige Säure (H_2SO_3) sowie Schwefelsäure (H_2SO_4). Deshalb muss zur Stabilisierung des pH-Werts Calciumcarbonat zugegeben werden. Das Reinigungswasser wird durch ständigen Kontakt mit dem heißen Abgas teilweise verdampft. Die Rauchgase liegen nach dem Waschprozess nahezu wasserdampfgesättigt bei niedrigen Temperaturen vor. Die Menge an verdunstetem Wasser kann aus dem nachgeschalteten offenen Absorptionsprozess bereitgestellt werden.

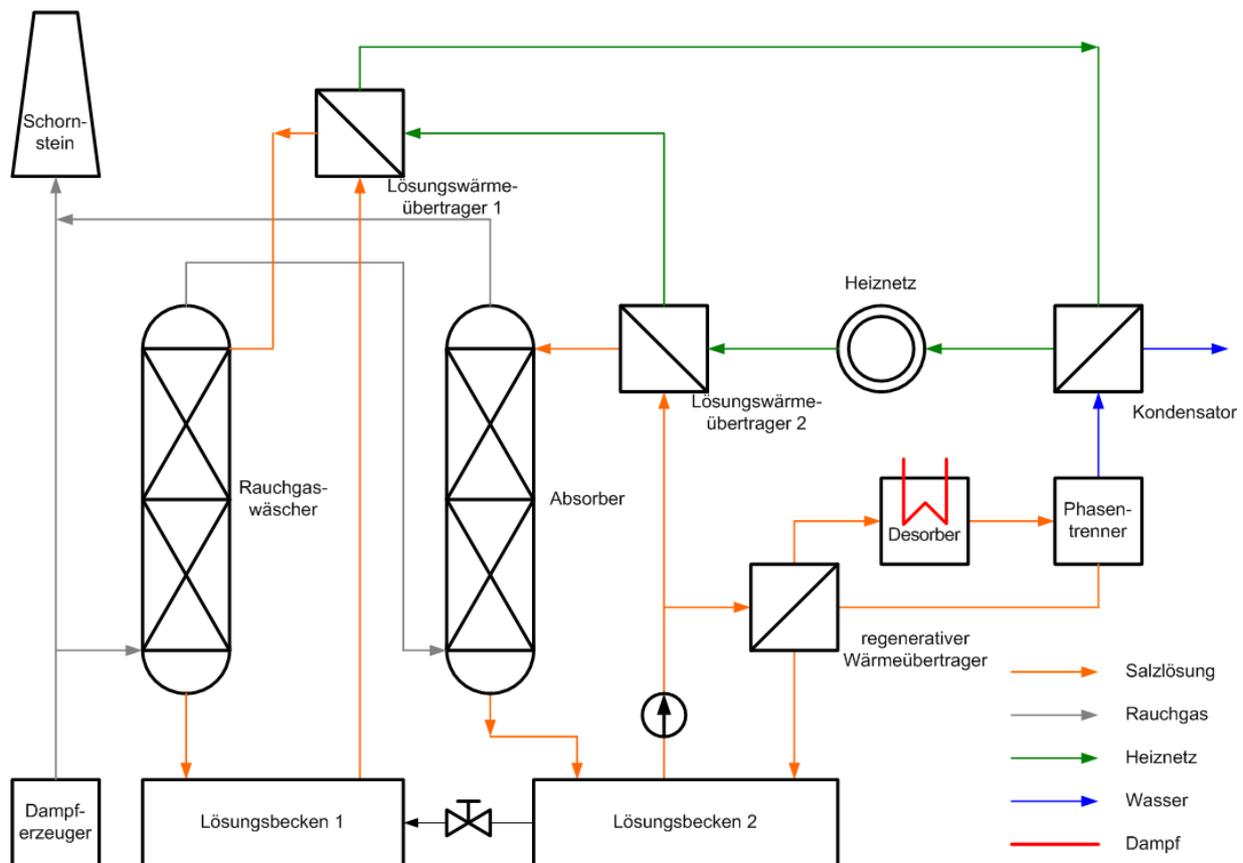


Abbildung 47: Anlagenkonzept eines offenen Absorptionsprozesses mit Vorreinigungsstufe (Schaumkolonne-hygroscopische Waschflüssigkeit)

In einer Arbeit von Loos wird die Gips- und Kalksteinlöslichkeit in Calciumchloridlösungen untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass mit steigender Salzkonzentration die Löslichkeit von Gips um mehr als 80 Prozent abnimmt [LOO03]. Weil Lösungskonzentration und -temperatur wesentlich geringer sind und die Kristallisationsgefahr von Gips damit verringert werden kann, wird dem Konzept mit Wärmeauskopplung gegenüber dem ohne Wärmeauskopplung der Vorzug gegeben. Um die mögliche Störanfälligkeit durch Gipsablagerungen zu minimieren, muss der fühlbare Rauchgasenthalpiestrom bei niedrigen Temperaturen ungefähr zwei bis drei Kelvin oberhalb der Rauchgastaupunkttemperatur im Lösungswärmeübertrager auskoppelt werden, weil die Rücklauftemperatur die niedrigste Temperatur im Prozess ist. Dabei muss beachtet werden, dass bei Unterschreitung der Taupunkttemperatur ein Teil der Kondensationswärme in der Vorwaschstufe von der Lösung aufgenommen und verdünnt wird und damit im Hauptprozess nicht mehr genutzt werden kann. Diese Wärme wird im Lösungswärmeübertrager 1 der Vorreinigungsstufe gewonnen und geht damit nicht verloren.

Energetischer und exergetischer Vergleich beider Prozessvarianten

In Tabelle 22 sind als Vergleich spezifische Kennwerte sowie Nutzwärme und Desorberleistung für das Anlagenkonzept mit der Durchführung einer wässrigen Vorwäsche und hygroskopischen Schaumkolonne aufgezeigt. Aus Tabelle 22 wird ersichtlich, dass bei gleichen Rauchgasbedingungen (5.500 Nm³/h, 22 Vol-% Feuchte, 130 °C, Rauchgastemperatur) und nahezu gleicher Nutzwärmeleistung bei der Vorwäsche mit Wasser mehr Desorberleistung erforderlich ist. Durch die Umwandlung der Rauchgasenthalpie in die Verdampfung von Prozesswasser nehmen demzufolge thermischer Wirkungsgrad und Wärmeverhältnis ab. Die Entgasungsbreite für den Desorptionsprozess ist für beide Varianten gleich.

Tabelle 22: Vergleich spezifischer Kennwerte für einen offenen Absorptionsprozess mit und ohne einer wässrigen Rauchgasvorwäsche

			hygroskopische Vorwäsche	H ₂ O Vorwäsche
thermischer Wirkungsgrad	η	[-]	0,79	0,69
Wärmeverhältnis	φ	[-]	2,04	1,81
exergetischer Wirkungsgrad	η_{ex}	[-]	0,73	0,68
Nutzwärme	\dot{Q}_{Nutz}	[kW]	1271,25	1292,16
Desorberwärme	\dot{Q}_{Des}	[kW]	623,39	714,19

Durch die Verdampfung von Prozesswasser wird im Abgas die Wasserdampfbeladung angehoben. Dadurch ist eine höhere Desorptionsleistung notwendig. Folglich sinkt das Wärmeverhältnis für die Prozessvariante mit einer wässrigen Vorwäsche. Aus energetischer Sicht wirkt sich der Einsatz einer Vorreinigung mit Wasser als Waschflüssigkeit nachteilig aus. Wegen des höheren exergetischen Aufwands in Form von Heizdampf sinkt der exergetische Wirkungsgrad. Bei Verwendung von hygroskopischen Lösungen kann durch Anpassung der Lösungskonzentration an die Rauchgasfeuchte die komplette Absorption im Hauptprozesskreislauf stattfinden. Das konnte durch die Experimente mit der Versuchsanlage für Biomasse nachgewiesen werden.

Im nächsten Absatz wird das im Feldtest umgesetzte Anlagenkonzept mit dem offenen Absorptionsprozess kombiniert. Dafür sollen für verschiedene Anwendungsbeispiele die entsprechenden Anlagenkomponenten dimensioniert und deren Kosten abgeschätzt werden, um anschließend eine Wirtschaftlichkeitsbetrachtung durchführen zu können.

5.2 Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen für verschiedene Einsatzfälle

Die Wirtschaftlichkeit der Wärmerückgewinnung von Biomasserauchgasen aus dem Kraftwerksprozess sollen für zwei unterschiedliche Betriebsweisen, zum einen im Entnahme-Kondensations- und zum anderen im Gegendruckbetrieb untersucht werden. Grundlegende Bedingung für alle Anwendungsfälle ist eine für den Prozess notwendige Wärmesenke, die für die gesamte Benutzungsdauer vorhanden sein muss. Deshalb werden generell vier verschiedene Einsatzmög-

lichkeiten betrachtet, die für die Einkopplung dieser Nutzwärmeströme aus dem offenen Absorptionskreisprozess geeignet sind:

Entnahme-Kondensationsanlagen:

- Speisewassererwärmung
- Heiznetzrücklaufwasservorwärmung
- Speisewasservorwärmung und Heiznetzrücklaufwassererwärmung

Gegendruckanlagen: - Heiznetzrücklaufwassererwärmung

Aus Vergleichsgründen wird ein Referenzkraftwerk verwendet, das für alle diese Fälle jeweils einheitliche Frischdampf- und Rauchgasparameter aufweist. Voraussetzung ist weiterhin, dass die Frischdampfmenge identisch ist und der Heizdampf für die Desorption bei 4 bar und 220 °C über eine Dampfanzapfung der Turbine entnommen werden kann. Diese Ausgangsbedingungen liegen der nun folgenden Betrachtung zu Grunde:

Rauchgas:

- Volumenstrom 5000 m³/h
- Abgasfeuchte 22 Vol-%
- Temperatur 130 °C
- Taupunkttemperatur 61,7 °C

Frischdampfparameter:

- Druck 36 bar
- Temperatur 435 °C

Heizdampfparameter (Anzapfdampf):

- Druck 4 bar
- Temperatur 220 °C

Heiznetz: - Rücklauftemperatur 60 °C

Speisewassertemperatur: - Kondensatoraustrittstemperatur 30 °C

Ausgehend von real vorherrschenden Rauchgasbedingungen, wie sie in Biomasse-Heizkraftwerken auftreten, werden zunächst Massen- und Energiebilanzen aufgestellt, die Apparate dimensioniert und Kosten für die Wirtschaftlichkeitsbetrachtung abgeschätzt. Später sollen für die unterschiedlichen Einflussgrößen eine Kostenanalyse erstellt und Auswirkungen auf die Wirtschaftlichkeit in einer Sensitivitätsanalyse aufgezeigt werden. Die Einsatzfälle unterscheiden sich nur durch verschiedene Verschaltungen hinsichtlich der Auskopplung der Nutzwärme im Vorreinigungsprozess. Bei Auskopplung des fühlbaren Wärmestromes ist darauf zu achten, dass das hier zu behandelnde Rauchgas nicht unter die Taupunkttemperatur von 62 °C abgekühlt wird.

Deshalb kann, wie in Abbildung 48 gezeichnet, in der Vorreinigungsstufe die Arbeitslösung direkt mit dem Rücklauf des Heiznetzes gekühlt werden.

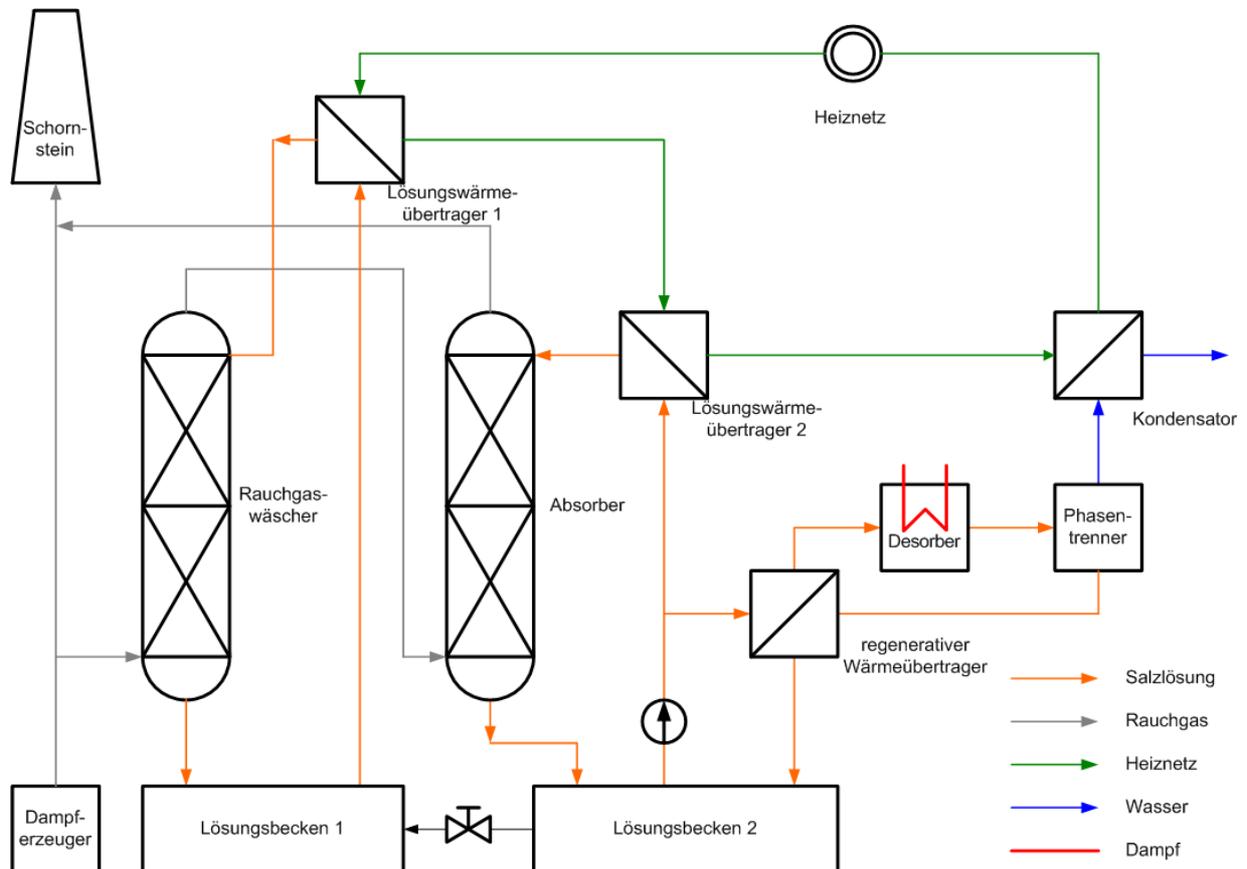


Abbildung 48: Anlagenkonzept eines offenen Absorptionsprozesses mit Vorreinigungsstufe für die Einsatzfällige Wärmeversorgung bei Entnahme - Kondensationsbetrieb und Gegendruckbetrieb

Für das Speisewasser bei Entnahme-Kondensationsanlagen wird der fühlbare Rauchgasenthalpiestrom nach dem Kondensator des offenen Absorptionskreisprozesses an das Speisewasser abgeführt. Diese Anlagenschaltung ist in Abbildung 49 dargestellt.

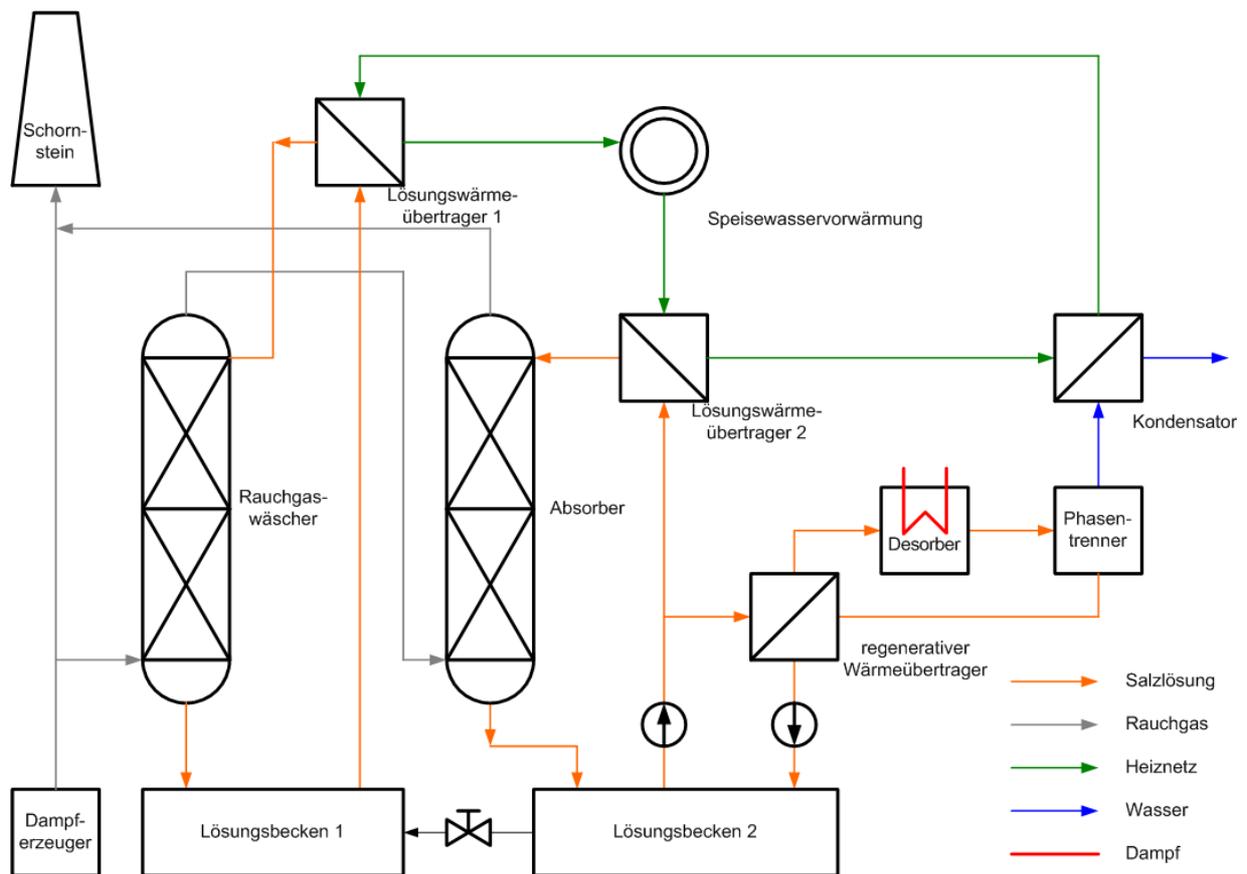


Abbildung 49: Anlagenkonzept eines offenen Absorptionsprozesses mit Vorreinigungsstufe für den Einsatzfall Speisewasservorwärmung bei Entnahme - Kondensationsbetrieb

Aus der Zusammenführung beider Verfahrenskonzepte lässt sich ein dritter Anwendungsfall bei Entnahme-Kondensationsbetrieb konstruieren. Dabei soll, wie in Abbildung 50 ersichtlich, die gemeinsame Speisewasservorwärmung und Wärmeversorgung mit Hilfe eines Prozesses realisiert werden. Vorteil dieses Konzepts ist, bedingt durch die niedrige Speisewassertemperatur, eine stärkere Auskühlung der Lösung und somit eine größere Rauchgasabwärmenutzung. Weiterhin kann, wie es bei sehr vielen Biomasseheizkraftwerken der Fall ist, durch den im Sommer zu geringen Wärmebedarf eine bessere Anlagenauslastung des offenen Absorptionsprozesses erreicht werden. Es wird die Nutzwärme im Kondensator zur Wärmeversorgung eingesetzt. Aufgrund der hohen Wasserdampftaupunkttemperatur des Rauchgases muss der Vorreinigungsprozess mit dem Rücklauf aus dem Wärmenetz betrieben werden. Anschließend wird die Kondensationswärme an das Heiznetz abgegeben. Ein wesentlicher Vorteil dieser Anlagenvariante ist die bedarfsgerechte Bereitstellung der Wärme.

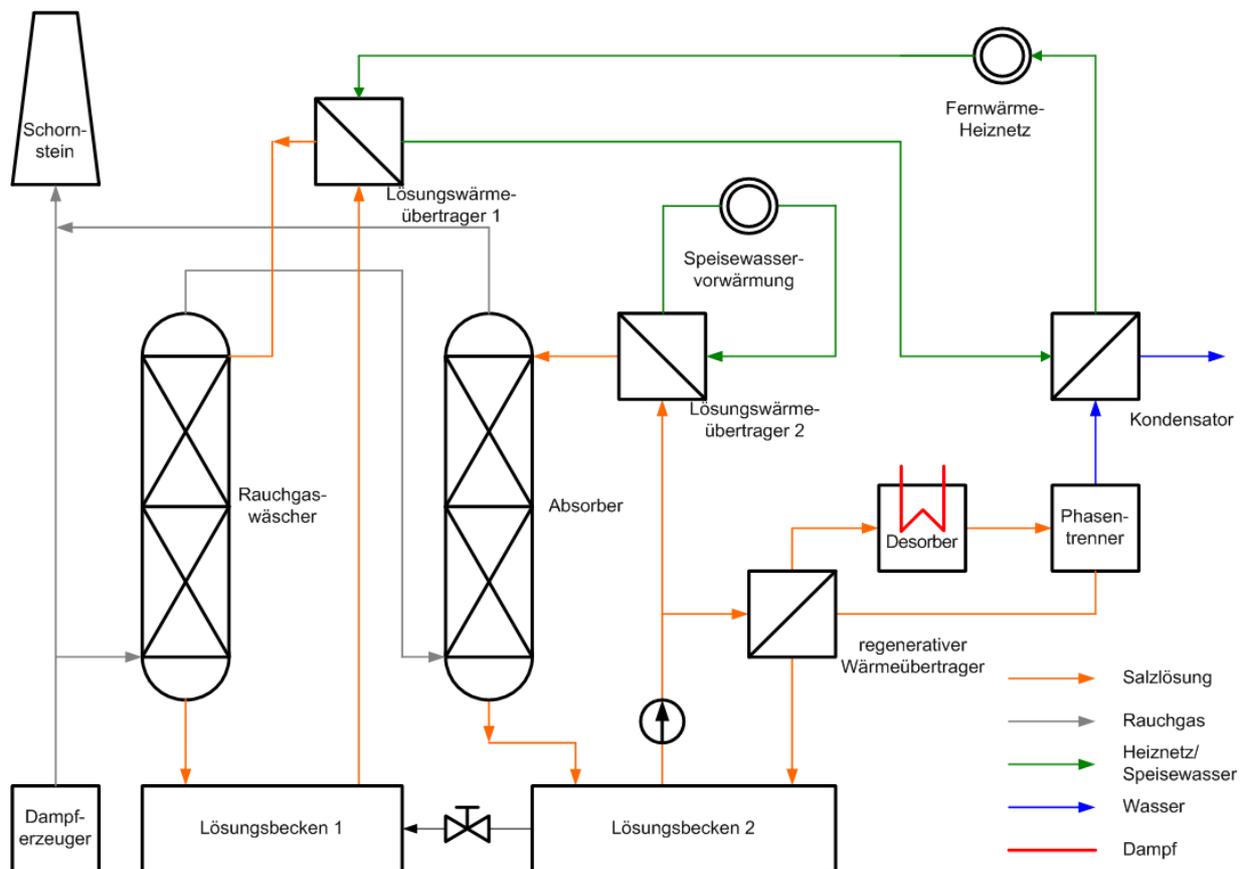


Abbildung 50: Anlagenkonzept eines offenen Absorptionsprozesses mit Vorreinigungsstufe für den Einsatzfall der Vorwärmung von Speise- und Heiznetzrücklaufwasser bei Entnahme - Kondensationsbetrieb

5.2.1 Masse- und Energiebilanzen

Für die oben genannten Parameter wurden für die Einsatzfälle:

- Wärmeversorgung bei Gegendruck- und Entnahmekondensationsbetrieb
- Speisewasservorwärmung für Entnahme-Kondensationsanlagen (EK)
- Speisewassererwärmung und Wärmeversorgung bei Entnahme-Kondensationsanlagen

die Massen- und Energiebilanzen mit der Simulationsrechnung durchgeführt. Für die beiden Varianten der Rücklaufwasservorwärmung wird nur eine Rechnung durchgeführt, da sich beide Prozesse nur durch die Wirtschaftlichkeitsbetrachtung unterscheiden.

Der offene Absorptionsprozess sowie die Vorwäsche werden mit Calciumchloridlösung betrieben. Wegen der für Speise- und Heiznetzrücklaufwasser verschiedenen Temperaturniveaus ergeben sich unterschiedliche Arbeitskonzentrationen der Lösung in der Vorreinigungsstufe sowie im offenen Absorptionsprozess. Sie wurden so gewählt, dass ein Sicherheitsabstand von fünf Ma-% und fünf Kelvin zur Temperatursenke eingehalten worden ist. Durch die erfolgte energetische und exergetische Bilanzierung ist eine Entgasungsbreite von 2 Massenprozent zwischen armer

und reicher Lösung optimal. Die Konzentrationen in der Vorreinigungsstufe errechnen sich aus der Lösungseintrittstemperatur und somit aus der Massen- und Energiebilanz des Gesamtprozesses. Durch die zum Teil variablen Lösungskonzentrationen und –temperaturen ergeben sich unterschiedliche Nutz- und Desorberleistungen, die die Basis der Wirtschaftlichkeit bilden. Aufgrund den in Abbildung 48 bis Abbildung 50 gezeichneten unterschiedlichen Schaltungsvarianten des Lösungswärmeübertragers 1 stellen sich verschiedene Lösungstemperaturen in der Vorreinigung und Arbeitskonzentrationen der Calciumchlorid-Lösung ein.

Mit der hygroskopischen Vorwäsche wird aus dem Rauchgas von der Lösung ein thermischer Rauchgasenthlapiestrom aufgenommen und ausgekoppelt. Es ist unterstellt worden, dass hierbei sowie bei der Absorption keine Wärmeverluste auftreten und der Gleichgewichtszustand zu 90 % erreicht wird. Die detaillierten Ergebnisse befinden sich in Anhang 26 bis Anhang 28. Zusammenfassend sind die energetischen und exergetischen Kennzahlen sowie die für die Wirtschaftlichkeit notwendigen Wärmeleistungen in Tabelle 23 dargestellt.

Tabelle 23: Energetische, exergetische Kennzahlen sowie Nutz- und Desorberwärmen für die untersuchten Einsatzfälle

			Speisewasser	Heiznetz	Heiznetz / Speisewasser
			Entnahme-Kondensation	Entnahme-Kondensation und Gegendruck	Entnahme-Kondensation
thermischer Wirkungsgrad	η	[-]	0,923	0,801	0,912
exergetischer Wirkungsgrad	η_{ex}	[-]	0,435	0,701	0,624
Wärmeverhältnis	φ	[-]	2,247	2,256	2,220
Nutzwärme	\dot{Q}_{Nutz}	[kW]	1344,45	1090,34	1326,32
Desorberwärme	\dot{Q}_{Des}	[kW]	594,36	479,23	593,36

Aus Tabelle 23 ist zu erkennen, dass hinsichtlich des thermischen Wirkungsgrads für die Einsatzfälle der Speisewassererwärmung sowie die gekoppelte Erwärmung von Speise- und Heiznetzrücklaufwasser die Rauchgasabwärme nahezu vollständig nutzbar gemacht werden kann. Ursache ist jeweils das niedrige Temperaturniveau bei der Absorption, wodurch das Rauchgas besser entfeuchtet und stärker ausgekühlt wird. Aufgrund des niedrigen Temperaturniveaus treten hierbei im Vergleich zur Heiznetzvariante höhere Exergieverluste auf. Das ist der Grund für die geringen exergetischen Wirkungsgrade bei beiden Varianten. Dagegen kann mit der Rücklauferwärmung als Wärmesenke zwar weniger Rauchgasabwärme, aber auf einem höheren Temperaturniveau, energetisch genutzt werden. Dadurch wird ein größerer exergetischer Wirkungsgrad erzielt, was auf geringere Exergieverluste im Kondensator zurückzuführen ist.

5.2.2 Dimensionierung der Apparate

Aus den Ergebnissen der Bilanzierung wurden für die Auslegung der Apparate unterschiedliche Abmessungen ermittelt. Für die Vorreinigungsstufe aller Anwendungen ergeben sich aus Stoff- und Wärmetransport eine Füllkörperschütthöhe von 1600mm und ein Durchmesser von 1300 mm. Die Absorptionskolonne hat in allen drei Fällen einen Durchmesser von 1600 mm. Im Fall der Speisewassererwärmung ist eine Füllkörperschütthöhe von 5000 mm notwendig. Aufgrund der höheren Temperatur bei der Heiznetzzrücklauferwärmung beträgt sie hier 4500 mm. Als Füllkörper werden Pallringe mit einem Durchmesser von 50 mm verwendet. Die technischen Abmessungen der Füllkörper sind in Anhang 13 aufgeführt.

Die Flächen der benötigten Wärmeübertrager im Hauptprozess sind nur über eine grobe Abschätzung berechnet worden. Dabei wird der Rohrleitungsdruckverlust vernachlässigt und für die einzelnen Apparate werden Wärmedurchgangszahlen und technisch sinnvolle Temperaturdifferenzen angenommen, die vom Hersteller von Plattenwärmeübertragern der Anlagen im HKW Buch und HKW Klosterfelde stammen. Aus Formel (57) lassen sich mit den aus der Energiebilanz erhaltenen Temperaturen die logarithmischen Temperaturdifferenzen und damit die benötigten Wärmeübertragerflächen ermitteln. Zusätzlich ist ein Sicherheitszuschlag S von 30 % berücksichtigt worden.

$$A_{w\ddot{U}} = \frac{\dot{Q}_{w\ddot{U}} \cdot S}{k \cdot \Delta T_M} \quad (57)$$

Für Lösungs- und regenerativen Wärmeübertrager wurden aufgrund der höheren Viskosität der Salzlösung eine k -Zahl von 600 W/(m²K) angenommen. Im Kondensator und Desorber sind durch die stattfindenden Phasenänderungen höhere k -Zahlen von 1000 W/(m²K) veranschlagt worden. Die errechneten Wärmeübertragerflächen sind in Anhang 29 bis Anhang 31 aufgeführt.

5.2.3 Kostenkalkulation

Um die Investitions-, Betriebs- und Instandhaltungskosten der Anlagenkomponenten abschätzen zu können, wurden die spezifische Preise der bisherigen Anlagen zu Grund gelegt.

Investitionskosten

Aus der Projektierungserfahrung der eingesetzten Wärmeübertrager in der Pilot- und Versuchsanlage wurde hier für alle Wärmeübertrager ein Preis von 40 €/m² abgeschätzt, so dass mit den Wärmeleistungen, den mittleren Temperaturdifferenzen und den k -Zahlen der entsprechend finanzielle Aufwand berechnet werden kann. Die Preise der GFK-Komponenten wie Vorwäscher, Lösungsbecken 1, Absorber, Lösungsbecken 2, Phasentrenner und Rohrleitungen wurden den Kosten der im HKW Buch befindlichen Pilotanlage (seit Dezember 2006 im Betrieb) entnommen und mit einem Aufschlag von 20 Prozent veranschlagt, da die gleiche Rauchgasmenge (ca.

5000Nm³/h) behandelt werden soll, was die gleiche Dimensionierung bedeutet. Die Höhe des Aufschlags resultiert aus der weltweit gestiegenen Nachfrage nach GFK-Produkten. Pumpe und Rauchgasventilator sind aufgrund gleicher Rauchgasvolumenströme und Berieselungsdichten des Absorbers für alle untersuchten Varianten identisch. Die Peripherie, bestehend aus Rauchgaskanal, Heiznetz-, Speisewasser-, Dampf- und Kondensatleitung kostet pauschal 50.000 €.

Der Preis für Mess-, Regelungs- und Steuerungstechnik wird auf 50.000 € geschätzt. Um die Wärmeverluste so gering wie möglich zu halten und ein Auskristallisieren der Arbeitslösung zu verhindern, ist für die Gesamtanlage eine Einhausung notwendig. Der finanzielle Aufwand hierfür ist mit 20.000 € beziffert. Eine übersichtliche Zusammenstellung aller Kosten ist in Tabelle 24 enthalten.

Tabelle 24: Kalkulierte Investitionskosten der Anlagenteile für die untersuchten Einsatzfälle in €

Anlagenteil	Kalkulierte Investitionskosten [€]		
	Wärmeversorgung (EK und GD)	Speisewasservorwärmung (EK)	gekoppelte Speisewasser und Wärmeversorgung (EK)
GFK-Komponenten (Vorwäscher, Absorber, Lösungsbecken 1+2, Phasentrenner, Rohrleitungen)	300.000 €	300.000 €	300.000 €
Wärmeübertrager	39.000 €	38.000 €	36.000 €
Peripherie	50.000 €	50.000 €	100.000 €
Mess-, Regelungs- und Steuerungstechnik	50.000 €	50.000 €	50.000 €
Lösung / Kalkstein	2.000 €	2.000 €	2.000 €
Gebäude inkl. Fundament	20.000 €	20.000 €	20.000 €
Summe	461.000 €	460.000 €	508.000 €

Betriebskosten und Instandhaltungskosten

Die Instandhaltungsmaßnahmen beinhalten generell die Betriebskosten für alle Anlagenkonzepte. Die Anlagenwartung und -reinigung soll zeitgleich mit der jährlichen Revision der Kesselanlage stattfinden, so dass keine zusätzliche Ausfallzeit entsteht. Da bei Biomasseanlagen grundsätzlich von längeren Stillstands- und Reparaturzeiten ausgegangen werden muss, ist die Nutzungsdauer der Anlage auf 6000 Stunden im Jahr festgelegt worden.

Einen weiteren Kostenpunkt bildet die Reinigung der Gesamtanlage, die für beide Fälle jährlich durchgeführt werden muss. Der Austausch der Lösungen muss je nach Verschmutzungsgrad erfolgen, der durch regelmäßige Analysen ermittelt wird. Für den Wechsel der Arbeitslösung sowie für die Zugabe von Kalkstein werden jährlich 2000 € angenommen. Die Kosten für die Instandhaltungsmaßnahmen werden jährlich auf zwei Prozent der Investitionssumme beziffert. Personalkosten werden nicht kalkuliert. Es wird davon ausgegangen, dass die Anlage von dem derzeitigen Personal mitbetreut wird. Im Jahr 2010 betrug der Brennstoffpreis für Holzhackschnitzel

inklusive Ernte, Konfektionierung und Transport 60 €/t. Bei einem durchschnittlichen Heizwert von 2,5 MWh/t ergibt sich ein Preis von 24 €/MWh.

Für die Berechnung der Geldflüsse müssen Stromvergütung und Brennstoffpreis festgelegt werden. Der Strompreis richtet sich nach der Einspeisevergütung im EEG-Gesetz und wurde inklusive KWK-Vergütung und Nawaro-Bonus mit 180 €/MWh festgelegt und entspricht der Vergütung eines seit dem Jahr 2007 in Betrieb befindlichen mit Frischholzhackschnitzel gefeuerten Biomasseheizkraftwerkes. Der Vergütungssatz ist von Anlagengröße, KWK-Einsatz und dem eingesetzten Brennstoff abhängig. Des Weiteren ist zu beachten, dass die Vergütungen für die Dauer von 20 Kalenderjahren zuzüglich des Inbetriebnahmejahres festgeschrieben sind [EEG09].

5.2.4 Gegenüberstellung der Ergebnisse

Entnahme-Kondensationsanlagen sind dadurch gekennzeichnet, dass diese überwiegend stromgeführt betrieben werden. Damit verbunden wird ein Großteil der Wärme über Rückkühlanlagen auf nahezu Umgebungstemperatur kondensiert. Die für die Wärmeversorgung und Speisewasservorwärmung notwendigen Dampfmengen werden über Anzapfungen aus der Turbine bereitgestellt. Wird durch die energetische Nutzung der Abgaswärmeströme ein Teil der benötigten Dampfmengen für die Wärmeversorgung substituiert, kann der für die Auskopplung des Heiznetzes eingesparte Anzapfdampf über das restliche Enthalpiegefälle der Turbine entspannt werden. Das kann natürlich nur unter der Voraussetzung geschehen, dass das Schluckvermögen der Turbine es zulässt. Für die Wirtschaftlichkeitsrechnung wurden für die Anwendungen im Entnahme-Kondensationsbetrieb die eingesparten Dampfmengen errechnet, die durch Nutzung der Rauchgasabwärme substituiert werden können.

Gegendruckanlagen werden in der Regel wärmegeführt betrieben, das bedeutet maximale Brennstoffausnutzung, da sie, im Gegensatz zu Entnahme-Kondensationsanlagen, über keine Rückkühlanlagen verfügen. Durch die Verwendung des Rauchgasenthalpiestromes kann der Wirkungsgrad bzw. der Brennstoffausnutzungsgrad gesteigert werden. Bei gleicher Wärmeleistung wird demzufolge weniger Dampf in dem Kessel erzeugt und damit weniger Strom produziert. In diesem Fall sind bei gleicher Wärmeleistung der eingesparte Brennstoff der Nutzen und die verminderte Stromproduktion als zusätzliche Kosten zu bewerten.

Für die Berechnung wurden die Eingangsparameter, wie Frischdampfdruck, -temperatur, Anzapfdampfdruck, -temperatur, Speisewasserdruck, -temperatur, Dampfmenge, Turbinenwirkungsgrad, Vollastbenutzungsstunden als Konstanten verwendet. Weiterhin wird davon ausgegangen, dass kein Teillastbetrieb möglich ist und die gesamte Nutzwärme im Kraftwerksprozess eingekoppelt wird.

Die Tabelle 25 zeigt deutlich, dass nur die Einsatzfälle bei Entnahme-Kondensationsanlagen, in denen eine zusätzliche Stromproduktion erzielt wird, gegenüber Gegendruckanlagen, wo eine Brennstoffeinsparung möglich ist, wirtschaftlich sind. Ursache sind die hohen Stromvergütungen, die durch das EEG-Gesetz festgelegt sind sowie die im Vergleich geringen Brennstoffkosten. Bei

den hohen Differenzen zwischen Stromvergütung und Brennstoffpreis ist die erzielte Brennstoffeinsparung bei Gegendruckanlagen wirtschaftlich nicht sinnvoll.

Tabelle 25: Gegenüberstellung wirtschaftlicher Kenngrößen für die untersuchten Einsatzfälle

		Speisewasser	Heiznetz	Heiznetz	Heiznetz / Speisewasser
		Entnahme-Kondensation	Entnahme-Kondensation	Gegendruck	Entnahme-Kondensation
eingesparter Anzapfdampf	[kg/s]	0,305	0,216	1587 t/a (Brennstoff)	0,298
Stromproduktion	[MWh/a]	837	632,6	-1243	832
jährliche Einnahmen	[€/a]	159712	113863	-123367	149771
Rückfluss	[€/a]	150512	104653	-	139611
Amortisationsdauer bei Zinssatz 8%	[a]	3,64	5,65	-	4,47

Für erdgasgefeuerte Heizkraftwerke mit Gegendruckturbinen, wo eine geringe Differenz zwischen Stromvergütung und Brennstoffpreis vorliegt, ist eine Amortisationsdauer nach weniger als sieben Jahren gegeben [HEU06]. Höhere Preise für Erdgas und Holzhackschnitzel sowie geringe Stromvergütungen führen zu einer wesentlich besseren Wirtschaftlichkeit von Gegendruckanlagen. Hingegen sind die staatlich festgelegten Vergütungssätze bei Entnahme-Kondensationsanlagen von Vorteil, da hier durch die eingesparte Dampfmenge sowohl bei der Speisewasservorwärmung als auch bei der Wärmeauskopplung in der Turbine zusätzlich Strom erzeugt wird.

Im Detail stellen Speisewasservorwärmung sowie die gekoppelte Speisevorwärmung mit Heiznetzrücklaufwassererwärmung die wirtschaftlich interessantesten Anwendungen dar. Ursachen dafür liegen in den deutlich höheren Nutzwärmeleistungen und somit den höheren thermischen Wirkungsgraden beider Varianten begründet.

Vorteil der gekoppelten Bereitstellung ist die höhere Flexibilität an die gegebenen Heiznetz-anforderungen. In den Sommermonaten ist der Wärmebedarf meist so gering, dass für den Dauerbetrieb des offenen Absorptionsprozesses eine geringe Rauchgasmenge mit einer dementsprechend geringen Abwärmenutzung ausreichend ist. Durch die dauerhafte Stromproduktion kann in dieser Zeit ein Großteil der Nutzwärme an das zu erwärmende Speisewasser übertragen werden, so dass damit die Betriebsdauer der Anlage erhöht wird.

Dabei ist die Amortisationsdauer nicht so hoch wie bei einer Anlage zur reinen Speisewasservorwärmung, wie aus Tabelle 25 ersichtlich. Das liegt in der niedrigeren Kondensatauskühlung aufgrund der höheren Heiznetzrücklauftemperatur und damit in einer geringeren Gesamtnutzwärmeleistung begründet. Der Abwärmenutzungsgrad liegt, wie in Tabelle 23 aufgeführt, für diesen Anwendungsfall bei 0,91 statt bei reiner Speisewasservorwärmung mit 0,92.

Der Einsatz hygroskopischerer Lösungen, wie zum Beispiel die bei den Experimenten verwendete Gemischlösung Calciumchlorid-Zinkchlorid, können einen zusätzlichen positiven Effekt

auf den Wirkungsgrad haben. In der folgenden Tabelle 26 sind vergleichend für Calciumchlorid- und Calcium-Zinkchlorid-Lösung (reiche Lösung: 55 Ma-% CaCl_2 -15 Ma-% ZnCl_2 ; arme Lösung: 56,57 Ma-% CaCl_2 - 15,43 Ma-% ZnCl_2) die wichtigsten energetischen Kenngrößen sowie der exergetische Wirkungsgrad gegenübergestellt.

Tabelle 26: Energetischer und exergetischer Kennzahlenvergleich für den Einsatzfall Wärmeversorgung mit Calciumchloridlösung und einer Gemischlösung aus Calciumchlorid-Zinkchlorid

			Wärmeversorgung	
			Entnahme-Kondensation und Gegendruck	
			CaCl ₂ -Lösung	CaCl ₂ -ZnCl ₂ -Lösung
thermischer Wirkungsgrad	η	[-]	0,701	0,791
exergetischer Wirkungsgrad	η_{ex}	[-]	0,751	0,792
Wärmeverhältnis	φ	[-]	2,256	2,176
Nutzwärme	\dot{Q}_{Nutz}	[kW]	1090,34	1246,45
Desorberwärme	\dot{Q}_{Des}	[kW]	479,23	568,9

Die Tabelle 26 vermittelt, dass durch die Verwendung des Stoffsystems Calciumchlorid-Zinkchlorid-Wasser ein höherer Abwärmenutzungsgrad erreicht wird und somit ein höherer Latentwärmestrom aus dem Rauchgas genutzt werden kann. Dadurch steigt proportional die Desorberleistung und das Wärmeverhältnis nimmt im Gegensatz zu Calciumchlorid ab. Dabei ist zu beachten, dass aufgrund der stärkeren Wasserdampfpartialdruckabsenkung eine höhere Siedetemperatur für den Desorptionsprozess erforderlich ist. Die Anforderungen an den Heizdampf werden größer, der bei einer Druckstufe von 7 bar der Turbine entnommen werden muss. Trotz der höheren Dampfparameter steigt der exergetische Wirkungsgrad, da wesentlich mehr Wasserdampf dem Abgas entzogen und nutzbar gemacht wird. So nehmen im Vergleich zur Calciumchloridlösung die Exergieverluste im Absorber ab.

Aus den ermittelten Ergebnissen wurde ein wirtschaftlicher Vergleich zwischen beiden untersuchten Varianten durchgeführt. Mit der Annahme, dass Anzapfdampf bei 7 bar bereitgestellt werden kann, sind in Tabelle 27 die Werte für den Einsatz der Wärmeauskopplung mit unterschiedlichen Arbeitslösungen aufgeschrieben.

Aus den Ergebnissen aus Tabelle 27 ist erkennbar, dass mit dem Einsatz der Gemischlösung trotz höherer Heizdampfdruckparameter für die Desorption ein höherer Rückfluss und damit eine geringere Amortisationsdauer im Vergleich zu Calciumchloridlösung möglich ist.

Tabelle 27: Gegenüberstellung der wirtschaftlichen Kennzahlen für den offenen Absorptionskreisprozess (Einsatzfall Wärmeversorgung Entnahme-Kondensationsbetrieb) mit Calciumchloridlösung und Calcium-Zinkchlorid-Gemischlösung

		Wärmeversorgung	
		Entnahme-Kondensation	
		CaCl ₂ -Lösung	CaCl ₂ -ZnCl ₂ -Lösung
Eingesparter Anzapfdampf	[kg/s]	0,216	0,241
zusätzliche Stromproduktion	[MWh/a]	632,6	671
jährliche Einnahmen	[€/a]	113863	120863
Rückfluss	[€/a]	104653	111643
Amortisationsdauer bei Zinssatz 8%	[a]	5,65	5,21

5.2.5 Sensitivitätsanalyse

Nachdem sich die Wirtschaftlichkeit der Rauchgasabwärmenutzung mit offenen Absorptionskreisprozessen und den betrachteten Randbedingungen als günstig herausgestellt hat, wird nun folgend eine Sensitivitätsanalyse für den Einsatzfall der Wärmeversorgung bei Entnahme-Kondensationsmaschinen durchgeführt.

Damit sollen die Auswirkungen und ihre Intensität auf die Investition betrachtet werden. Ausgangspunkt bilden die bisherigen Randbedingungen, die in Abschnitt 5.2.3 verwendet worden sind. In Tabelle 28 sind diese sowie deren Varianten für die Analyse aufgeführt.

Tabelle 28: Wirtschaftliche und kraftwerkstechnische Randbedingungen für das Basisszenario und die Sensitivitätsanalyse (+ Steigerung; - Absenkung)

Faktoren	Basisszenario	Sensitivität
Betriebsdauer +	6000 h/a	7200 h/a
Instandhaltungskosten +	2% der Investitionskosten jährl. 9220€	3% der Investitionskosten jährl. 13.830
Stromvergütung +	180 €/MWh	234 €/MWh
Stromvergütung -		126 €/MWh
Investitionskosten	461.000 €	507.100 €
Rücklauftemperatur +	60 °C	70 °C
Rücklauftemperatur -		50 °C
Abgasfeuchte -	22 Vol-%	17 Vol-%

Neben wirtschaftlichen Randbedingungen sollen auch kraftwerksspezifische Parameter, wie das Temperaturniveau der Wärmesenke und die Rauchgasfeuchte verändert werden, die direkten Einfluss auf Nutz- und Desorberleistung haben. Dabei ist zu beachten, dass durch die geringere Rücklauftemperatur von 50 °C im Lösungswärmeübertrager 1 der Vorreinigungsstufe eine höhere Temperaturdifferenz zwischen Rücklaufeintrittstemperatur und Lösungsaustrittstemperatur

erforderlich ist, um ein Kondensieren des Wasserdampfes in der Schaumkolonne zu verhindern. Die Ergebnisse der Sensitivitätsanalyse sind in Abbildung 51 dargestellt. Als Kriterium wurde die Amortisationsdauer unter Verwendung des bisher verwendeten Zinssatzes von 8 Prozent herangezogen.

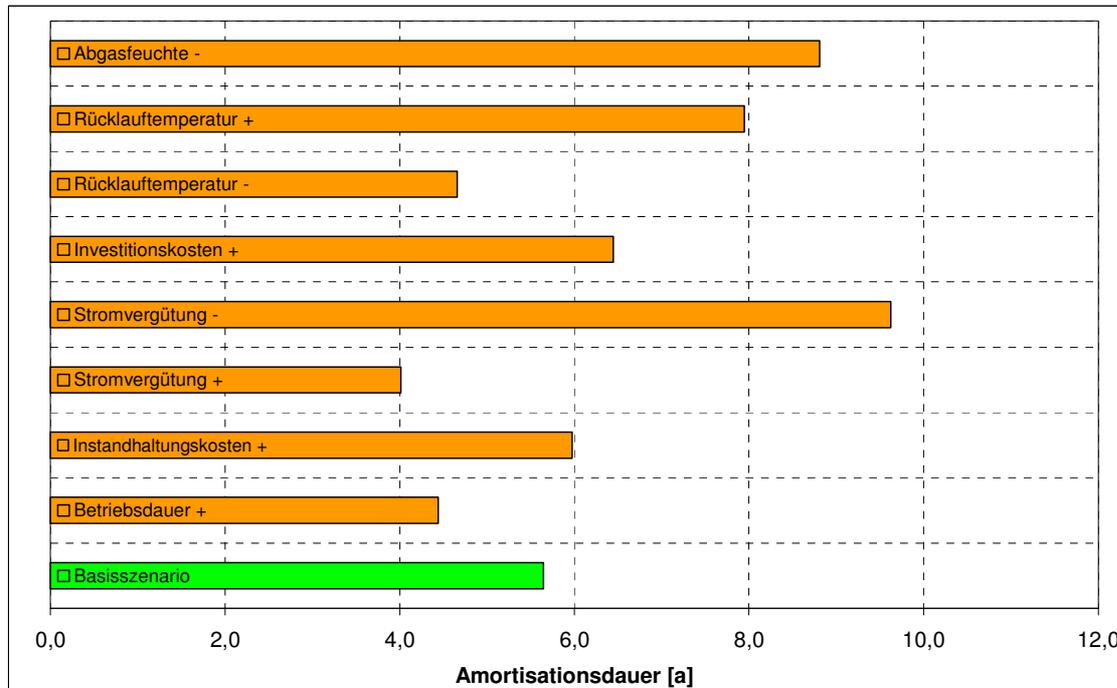


Abbildung 51: Sensitivitätsanalyse - Auswirkungen verschiedener Kostenfaktoren auf die Amortisationsdauer

Aus Abbildung 51 lässt sich Folgendes ableiten. Eine höhere Betriebsdauer, eine Steigerung der Stromvergütung sowie eine geringere Rücklauftemperatur haben positiven Einfluss auf die Wirtschaftlichkeit. Interessant ist auch deren Abhängigkeit von der Rücklauftemperatur, die bei 50 °C statt 60 °C fast vergleichbar mit der Anhebung der Stromvergütung ist. Schlussfolgernd ist somit der Einsatz bei niedrigen Rücklauftemperaturen zu bevorzugen. Außerdem hat eine geringe Abgasfeuchte schlechte Auswirkungen auf die Amortisationsdauer, so dass hier besonderes Augenmerk auf die Luftüberschusszahl bei der Verbrennung gelegt werden muss. Eine hohe Abgasfeuchte ist somit für die Wirtschaftlichkeit offener Absorptionskreisprozesse zwingend notwendig. Wenn diese Voraussetzungen vorliegen, ist trotz erheblicher Investitionskosten der Einsatz offener Absorptionskreisprozesse zur Rauchgaswärmerückgewinnung vor allem wegen der hohen Stromvergütungen lukrativ. Ferner ist die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens abhängig von der Betriebsweise des Kraftwerkes. So stellt bei Entnahme-Kondensationsanlagen die Einkopplung der Nutzwärme in den Heiznetzrücklauf und die Speisewassererwärmung als auch die getrennte Einkopplung in beide Wärmesenken ökonomisch interessante Optionen dar. Aufgrund der niedrigen Speisewassertemperaturen kann trotz geringer Lösungskonzentrationen ein größerer Wär-

mestrom aus dem Rauchgas nutzbar gemacht werden. Somit wird ein höherer wirtschaftlicher und auch ökologischer Effekt erzielt. Der Heiznetzrücklauf als Wärmesenke bei Gegendruckanlagen bietet nur bei einer geringen Differenz von Stromvergütung und Brennstoffpreis eine sinnvolle Alternative, wie es zurzeit bei Erdgasanlagen der Fall ist [WID11]. Bei stetig steigenden Brennstoffpreisen kann in Zukunft auch die Rauchgaswärmerückgewinnung bei biomassegefeuerten Gegendruckanlagen eine Option sein, deren Wirtschaftlichkeit nachhaltig zu verbessern.

6 Zusammenfassung

Wie in dieser Arbeit dargelegt wurde, kann durch die energetische Nutzung von Rauchgasen ein beträchtlicher Teil sonst ungenutzter Abwärme verwertet werden. Offene Absorptionskreisprozesse sind hierfür besonders geeignet, da neben dem fühlbaren auch noch eine erhebliche Menge des latenten Abgasenthalpiestromes gewonnen wird. Zusätzlich zur konventionellen Rauchgaskondensation erfolgt die Auskopplung der Nutzwärme aufgrund der in offenen Absorptionsverfahren eingesetzten Salzlösung auf einem wesentlich höheren Temperaturniveau.

Durch die Errichtung einer Pilotanlage im HKW Buch im Jahr 2006 konnte ein erfolgreicher Feldtest der Abgaswärmerückgewinnung aus der Erdgasverbrennung dokumentiert werden. Als Forschungsschwerpunkt sollte im Rahmen der vorliegenden Arbeit diese Technologie auf biogene Festbrennstoffe umgesetzt werden. Biogene Festbrennstoffe zeichnen sich einerseits durch ihre aggressiven Begleitstoffe und andererseits durch eine hohe Abgasfeuchte aus, die insbesondere für diese Art der energetischen Nutzung interessant ist.

Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit wurde demzufolge das energetische Potential von Biomasserauchgasen aufgezeigt. Vor allem Frischholzhackschnitzel weisen als Brennstoff die höchsten Feuchtegehalte im Abgas auf. Andere biogene Energieträger, wie z.B. Altholz, zeigen deutlich geringere Wasserdampfbeladungen im Rauchgas, können aber trotzdem für eine Anwendung in Betracht kommen. Wegen verschiedener Verbrennungstechnologien treten aufgrund prozessbedingter Luftüberschüsse unterschiedliche Feuchtegehalte im Abgas auf. Wirbelschichtfeuerungen sind hierbei gegenüber Staub- und Rostfeuerungen dank geringerer Restsauerstoffgehalte im Rauchgas von Vorteil.

Bisherige Anlagenkonzepte für offene Absorptionskreisprozesse, wie die Hochtemperaturbrennwerttechnik (HTBWT) und das Hy-Heat-Verfahren, ein an der KTH Stockholm entwickelter offener Absorptionsprozess, wurden vorgestellt und hinsichtlich Nutzen und Anwendbarkeit verglichen. Dabei stellte sich heraus, dass das Hy-Heat-Verfahren aufgrund des Anlagenkonzepts keine Alternative zum HTBWT-Verfahren darstellt. Durch die geringe Desorptionstemperatur und die verwendete Kaliumformiatlösung kann die Entfeuchtung nur auf einem sehr geringen Temperaturniveau von 40 bis 50 °C erfolgen. Daher kann dieses Verfahren aufgrund der in Deutschland vorliegenden Fernwärmerücklauftemperaturen nicht mit dem HTBWT-Prozess konkurrieren.

Das HTBWT-Verfahren, ein an der Universität Halle-Wittenberg entwickelter offener Absorptionskreisprozess, zeichnet sich durch eine wesentlich gründlichere Rauchgasentfeuchtung bei höherer Nutztemperatur aus. Das wird durch die verwendete Calciumnitratlösung möglich, die im Gegensatz zu Kaliumformiat eine stärkere Dampfdruckerniedrigung bei Temperaturen ab 45 °C aufweist und damit eine höhere Taupunktverschiebung erreicht. Deshalb kann der HTBWT-Prozess bei höheren Temperaturen, wie sie in vielen Nah- und Fernwärmenetzen auftreten, mehr Wasserdampf aus dem Rauchgas absorbieren und somit eine höhere Brennstoffausnut-

zung bewirken. Aus diesem Grund wird bei der Entwicklung eines offenen Absorptionskreisprozesses für Biomasserauchgase das HTBWT-Verfahren hinsichtlich des Anlagenkonzepts als Basis betrachtet. Dieses schon umgesetzte Konzept galt es zu verbessern und dem Nutzungspfad Biomasserauchgas anzupassen.

Im zweiten Kapitel wurde eine ausführliche thermodynamische Bewertung des HTBWT-Verfahrens durchgeführt, mit dem Ziel energetische und exergetische Verbesserungspotentiale dieses Verfahrens aufzudecken. Mit der Einführung verschiedener Kennzahlen konnten die komplexen Zusammenhänge ausführlich diskutiert und der Einfluss prozessbestimmender Größen dargestellt werden. Dabei erwies sich der Abwärmenutzungsgrad η als geeignete Größe zur Beurteilung der Effektivität der Rauchgaswärmerückgewinnung. Im Gegensatz dazu kann mit dem Wärmeverhältnis ϕ die Qualität des Absorptionskreisprozesses bewertet werden, weil in dieser Kennzahl der entzogene Rauchgasenthalpiestrom nicht als Aufwand berücksichtigt wird. So wird mit steigendem Wärmeverhältnis bei gleichem Abwärmenutzungsgrad eine Verbesserung des gesamten Prozesses erreicht.

Zur Ermittlung der Kenngrößen ist für den Prozess ein Berechnungsmodell entwickelt worden, das mit den an der Pilotanlage gemessenen Werten evaluiert wurde. Dabei zeigte sich, dass das Modell im Vergleich mit den real ermittelten Wärmeströmen nur geringe Abweichungen aufweist. Anschließend ist eine exergetische Bilanzierung vorgenommen worden. Durch die strukturierte exergetische Bewertung konnten die Verlustbeiträge der einzelnen am Prozess beteiligten Apparate berechnet werden. Dabei wurden am Absorber und Kondensator die größten Verluste ermittelt, die es zu minimieren galt. Die Ursache der hohen Exergieverluste im Absorber ist der zum Teil ungenutzten Rauchgasaustrittsexergie zuzuschreiben, die nicht weiter verwendet werden kann und als äußerer Verluststrom betrachtet werden muss. Das zeigt bereits, dass noch Verbesserungspotential vorhanden ist, das durch effektivere Lösungsmittel und damit höherer Absorptionstemperaturen erschlossen werden kann.

Mit Hilfe verschiedener Experimente an der Pilotanlage sind Optimierungsmaßnahmen durchgeführt worden, die ausführlich beschrieben und diskutiert wurden. Beispielsweise konnte durch Maßnahmen, wie die Einstellung der optimalen Berieselungsdichte des Absorbers, die Nutzwärmeleistung der Pilotanlage erheblich gesteigert werden. Weiterhin kann durch eine konstruktive Veränderung des Phasentrenners die Regeneration verbessert und die Lösungspumpe PL2 eingespart werden. Die Ergebnisse der theoretischen und experimentellen Betrachtungen sind für die Auslegung künftiger Anlagen besonders relevant.

Eine grundlegende Forderung der exergetischen Bewertung ist die Minimierung der Verlustströme am Absorber. Diese sind zwar aufgrund der adiabaten Betriebsweise durch den hohen Lösungsumlauf, der die Rauchgaswärme aufnehmen muss, nur eingeschränkt möglich. Die hohen Rauchgastemperaturen am Absorbereintritt werden in jedem Fall auf ein niedrigeres energetisches Niveau abgewertet. Daher gilt es, das energetische Potential der Rauchgasfeuchte maximal zu nutzen, um eine effektivere Brennstoffausnutzung zu erzielen. Das ist aber nur mit Salzen möglich, die im Vergleich zu Calciumnitrat eine höhere Hygroskopizität bzw. eine höhere

Dampfdruckabsenkung bei gleicher Lösungstemperatur realisieren können. Daher war die Suche nach alternativen Arbeitslösungen für offene Absorptionskreisprozesse ein zentraler Bestandteil dieser Arbeit. Die wesentlichen Merkmale, die sich von denen für geschlossene Absorptionsprozesse nur geringfügig unterscheiden, sind Dampfdruck, Löslichkeit, Wärme- und Transporteigenschaften, chemische Eigenschaften, Umweltgefährdung und Verfügbarkeit. Dabei sind Dampfdruck und Löslichkeit die entscheidenden Aspekte. Des Weiteren spielten besonders bei offenen Systemen die chemische Beständigkeit und die Korrosivität unter sauerstoffhaltiger Umgebung eine große Rolle. Daher mussten besonders aggressive Salze, wie Lithiumbromid, verworfen werden. Wie in der Arbeit dargelegt, besitzen viele Stoffe im Vergleich zu Calciumnitrat höhere Wasserdampfpartialdrücke oder geringere Löslichkeiten und kamen daher nicht in Betracht. Zink- und Mangannitrat zeigten hinsichtlich Dampfdruckerniedrigung, Löslichkeit, Viskosität und Dichte deutlich bessere Eigenschaften als Calciumnitrat, konnten aber bei experimentellen Untersuchungen im Labor ihre chemische Beständigkeit nicht nachweisen und entfielen deshalb auch als Alternativen. Nachdem keine Einzelsalze gefunden werden konnten, wurden Gemischsalze, die aus dem Basissalz Calciumnitrat und einem bzw. mehreren Nitratsalzen bestehen, näher untersucht. Für die Beimischung kamen aufgrund ihrer thermischen Stabilität nur Natrium-, Kalium-, Lithium- und Magnesiumnitrat in Betracht. Nach einer ausführlichen Literaturrecherche haben sich die Gemische Calciumnitrat-Kaliumnitrat-Wasser und Calciumnitrat-Natriumnitrat-Wasser als günstig erwiesen. Im Labor erfolgten Versuche damit. Durch die Zumischung von rund 5 Ma-% Natriumnitrat in 70 Ma-% Calciumnitratlösung konnte der Wasserdampfpartialdruck erheblich gesenkt werden. Motiviert durch diese labortechnischen Ergebnisse erfolgte die praktische Erprobung in der HTBWT-Pilotanlage im erdgasgefeuerten Heizkraftwerk Berlin-Buch. Dazu wurden ungefähr 375 kg festes Natriumnitrat in die im Prozess befindliche Calciumnitratlösung gegeben. Damit konnte eine Lösung mit 69 Ma-% Calciumnitrat, 5 Ma-%-igen Natriumnitrat und 26 Ma-% Wasser hergestellt werden. Der Vergleich mit reiner 69 Ma-% Calciumnitratlösung ergab bei gleicher Rauchgasfeuchte und Lösungstemperatur eine 30 %-ige Steigerung der Kondensatorleistung. Dieses Resultat zeigte, dass durch das Additiv Natriumnitrat eine zusätzliche Absenkung des Wasserdampfpartialdruckes erfolgte. Damit konnte eine wesentliche Verbesserung zum bisher verwendeten Stoffsystem Calciumnitrat erreicht werden.

Das Hauptanliegen dieser Arbeit war die Entwicklung eines offenen Absorptionsprozesses für Biomasserauchgase. Um diese Technologie zu testen, ist eine vereinfachte Versuchsanlage ohne Desorptionsprozess für 500 Nm³/h Biomasserauchgas geplant und dimensioniert worden. Sie wurde schließlich im Heizkraftwerk Klosterfelde realisiert. Dort verbrennt man zwar größtenteils Altholz, das bekanntlich geringe Rauchgasfeuchten aufweist. Für die Erprobung des Absorptionsprozesses mit belasteten Rauchgasen war dies unbedeutend.

Grundsätzlich standen das Sammeln von Betriebserfahrungen und -daten sowie das Zusammenspiel zwischen Absorptionsmittel und Rauchgasinhaltsstoffen im Vordergrund. Da Biomasserauchgase neben chemisch aggressiven auch feste Rauchgasbestandteile, wie Staub und Asche aufweisen, war vor allem die Einbindung dieser Stoffe in die Prozesslösung ein Untersuchungs-

schwerpunkt. Dabei konnten folgende Vorgänge beobachtet werden. In den verschiedenen eingesetzten Arbeitslösungen wurde ein signifikanter Anstieg der Chlorid- und Sulfatkonzentration nachgewiesen. Ursache sind die speziell in Altholz aber auch in Frischholz enthaltenen Chlor- und Schwefelanteile. Um der Korrosion vorzubeugen, musste deshalb der Spezialwerkstoff Titan für Wärmeübertrager und Schutzhülsen der Messsensoren eingesetzt werden.

Weiterhin trat Schaumbildung im Wäscher auf, die auf die zum Teil unverbrannten Bestandteile im Rauchgas zurückzuführen ist. Sie konnte durch Zugabe von handelsüblichen Entschäumern verhindert werden. Nebenbei ist beim Wechseln der Lösungen eine starke mechanische Zersetzung der Füllkörper beobachtet worden. Ursache hierfür sind Schwingungen des Rauchgaskanals, die auf die Füllkörperschüttung übertragen werden. Dadurch erfolgte eine dauerhafte abrasive Wirkung auf die keramischen Pallringe. Ein Einbau eines Kompensators kann diese Schwingungen und damit die Zerstörung der Füllkörper verhindern.

Für die Anwendung bei Biomasserauchgasen mussten infolge der hohen Chlorfrachten chloridhaltige Salzlösungen, wie Calciumchlorid, verwendet werden. Calciumchlorid besitzt bessere thermodynamische Eigenschaften als Calciumnitrat und ist daher als Absorptionsmittel geeigneter. Aufgrund der extrem aggressiven Reaktion gegenüber Edelstählen kann nur der Einsatz mit speziellen Werkstoffen, wie Titan und GFK, erfolgen. Durch die Verwendung von chloridhaltigen Salzlösungen kann trotz des dauerhaften hohen Chloreintrags in die Lösung ein stabiler Prozess gewährleistet werden.

Durch die Zumischung von 10 Ma-% Zinkchlorid zur Calciumchloridlösung konnte eine Verringerung des Wasserdampfpartialdruckes und eine Erhöhung der Arbeitskonzentration des Calciumchlorids erreicht werden. Für die in der Versuchsanlage verwendeten unterschiedlichen Arbeitslösungen, Calciumnitrat, Calciumchlorid und Calciumchlorid-Zinkchlorid wurden Stoff- und Wärmetransportberechnungen durchgeführt. Der Stoff- und Wärmetransport in der Füllkörperschüttung ist dafür simuliert worden. Für die Bestimmung des Wärmeübergangskoeffizienten wurde ein vereinfachtes Modell verwendet, das diesen aus den bekannten Zusammenhängen des Energietransports in einer durchströmten Feststoffschüttung berechnet. Die Berechnung des Stofftransports erfolgt unter der Annahme, dass die Stoffströme für Rauchgas und Lösung über der Schütthöhe nahezu konstant sind und keine axiale Rückvermischung auftritt. Die ermittelten Rauchgas- und Lösungstemperaturen der gekoppelten Energie- und Stoffbilanz harmonisieren mit den gemessenen Lösungs- und Rauchgastemperaturen. Das Hauptproblem bei Biomasserauchgasen stellen die schwefelhaltigen Rauchgasbestandteile dar, die sich als Sulfate und Sulfiten in der Arbeitslösung aufkonzentrieren und aufgrund ihrer geringen Löslichkeit in Wasser größtenteils als Gips (CaSO_4) auskristallisieren. Deshalb wurde im Anlagenkonzept vorgeschlagen, eine Schaumkolonne als Vorreinigungsstufe vor dem eigentlichen Absorptionsprozess durchzuführen. Es werden dabei keine Füllkörper oder Packungen verwendet, weil somit eine Anlagerung von Gipskristallen verhindert werden soll. Eine mechanische Abreinigung durch Siebböden wurde vorgeschlagen.

In dieser Reinigungsstufe wird dem zu behandelnden Rauchgas der thermische Enthalpiestrom entzogen und chemische Bestandteile wie Schwefeloxide, Chlorwasserstoff und feste Staubpartikel werden von der Calciumchloridlösung aufgenommen und angereichert. Anschließend durchläuft das Rauchgas in gereinigtem Zustand den eigentlichen Absorptionskreisprozess zur Latentwärmenutzung.

Dieses Anlagenkonzept wurde für Gegendruck- und Entnahme-Kondensations-Anlagen bei unterschiedlichen Einsatzmöglichkeiten, wie Wärmeversorgung und Speisewasservorwärmung hinsichtlich ihrer Wirtschaftlichkeit untersucht. In Gegendruckanlagen wird durch die Einkopplung von Abwärme der Brennstoffausnutzungsgrad gesteigert. Daher kann diese Technologie bei derartigen Anlagen nur bei hohen Brennstoffpreisen und niedrigen Strompreisen, wie zum Beispiel zurzeit bei Erdgas, ökonomisch zum Einsatz kommen. Diese Differenz von Strom- zu Brennstoffpreise, auch als Spread bezeichnet, ist für Biomasse aufgrund der hohen Stromvergütung besonders hoch. Daher zeigte sich, dass nur bei Entnahme-Kondensationsanlagen sowohl für die Speisewasservorwärmung als auch für die Wärmeversorgung ein wirtschaftlicher Einsatz möglich ist, weil durch die Einkopplung der Rauchgasabwärme in den Kraftwerksprozess Niederdruckdampf eingespart und damit eine zusätzliche Stromproduktion erreicht wird. Die Amortisationsdauer beträgt hierfür je nach Einsatzfall zwischen 3 und 6 Jahren. Durch das Variieren verschiedener Einflussgrößen, u.a. wie schwankende Strompreise oder der Einsatz von Calciumchlorid-Zinkchloridlösung, konnten positive und negative Auswirkungen auf die Wirtschaftlichkeit dokumentieren. Lässt sich neben der Rauchgasabwärme noch ein zusätzlicher Nutzen wie die Rauchgasreinigung realisieren, kann außerdem ein positiver Effekt für Umwelt und Wirtschaftlichkeit erreicht werden.

Zum Schluss wird ein kurzer Ausblick auf ausstehende Untersuchungen gegeben, die Motivation und Anregung für weiterführende Arbeiten sein könnten. Basierend auf den dargelegten Erfahrungen ergibt sich sowohl für die Arbeitsstoffsysteeme bei Erdgas- bzw. Biomethanrauchgasen als auch bei belasteten Biomasserauchgasen Untersuchungsbedarf hinsichtlich der Zumischung von einem oder mehreren Salzen in Calciumnitrat- bzw. Calciumchloridlösungen. Neben den in der Arbeit vorgeschlagenen Zusätzen können andere Additive in Experimenten erprobt und getestet werden. Bei erfolgreicher Suche sollte eine größere Lösungsfeldverbreiterung und eine damit verbundene Dampfdruckerniedrigung erreicht werden. Aufgrund der sehr geringen Rauchgasfeuchten und somit geringen Konzentrationsgradienten erfolgte die Modellierung des Stoff- und Wärmetransports unter Vernachlässigung der Mischungsenthalpie. Bei einem größeren Stofftransport muss dies in der Simulation berücksichtigt werden. Dabei fehlen besonders kalorische Zustandsgrößen sowie auch Transporteigenschaften für Einzelkomponenten- und Mehrkomponentenlösungen. Die Vorausberechnung von starken Elektrolytlösungen ist sehr kompliziert und nur mit einer geringen Genauigkeit möglich. Deshalb ist eine experimentelle Bestimmung von Stoffdaten für Zwei- und Mehrkomponentenlösungen zwingend notwendig.

Für das beschriebene Anlagenkonzept gibt es eine Reihe von Schwerpunkten, die wissenschaftlich bearbeitet werden sollten. Vor allem sollte dieses Anlagenkonzept in experimentellen

Untersuchungen überprüft und gegebenenfalls durch konstruktive Veränderungen hinsichtlich Apparatetechnik weiterhin optimiert werden. Dazu zählt insbesondere die Schaumproblematik. Um ein Austreten des Schaums aus dem Reinigungswäscher zu verhindern, sollte er deshalb am Kolonnenaustritt beispielsweise mechanisch zerstört werden. Wenn dies gelänge, könnten Überlegungen erfolgen, die Bauweise so anzupassen, dass Vorreinigungswäsche und anschließende Absorption in einer Apparatur stattfinden. Damit würden sich geringere Investitionskosten ergeben und sich damit eine kürzere Amortisationsdauer einstellen.

Literaturverzeichnis

- APE92 Apelblat, A.; *J. of Chem. Thermodynamics* **1992**, 24, 619-626
- APE98 Apelblat, A.; Korin, E.; *J. of Chem. Thermodynamics* **1998**, 30, 459-471
- APE02 Apelblat, A.; Korin, E.; *J. of Chem. Thermodynamics* **2002**, 34, 1919-1927
- APE06 Apelblat, A.; Korin, E.; *J. of Chem. Thermodynamics* **2006**, 38, 152-157
- APE07 Apelblat, A.; Korin, E.; *J. of Chem. Thermodynamics* **2007**, 39, 1065-1070
- BAC06 Bachmann, T.; „*Technologische und exergetische Untersuchungen zur Absorptionskälteerzeugung mit neuen Stoffsystemen*“, Diplomarbeit Universität Halle-Wittenberg **2006**
- BAC09 Bachmann, T.; Wänn A.; „*Pre Study on Flue Gas Condensing Technologies – Application in Vattenfall*“, Report, **2009**
- BAC11 Bachmann, T.; Fellmann, W.; Hebecker, D.; *Euro Heat & Power* **2011**, 40 (9), 28-34
- BAE88 Baehr, M.; *BWK* **1988**, 40 (11), 450-457
- BAR98 Barragan, R.M.; Arellano, V.M.; Heard, C.L.; Best, R.; *Int. J. Energy Res.* **1998**, 22, 73-83
- BAR02 Bartlett, M.A.; Westermark, M.O.; Agren, N.D.; Linqvist, T.; *J. of Engineering for Gas Turbines and Power* **2002**, 124, 96-102
- BAR05a Bartlett, M.A.; Westermark, M.O.; *J. of Engineering for Gas Turbines and Power* **2005**, 127, 91-99
- BAR05b Bartlett, M.A.; Westermark, M.O.; *J. of Engineering for Gas Turbines and Power* **2005**, 127, 100-108
- BAU07 Baumgartner, M.; *Euro Heat & Power* **2007**, 36 (1-2), 48-84
- BER98 Bergmann, T.; Bittrich, P.; Hebecker, D.; „*Rauchgaswärmenutzung mit offenen Sorptionskreisläufen*“, 1. Rauchgaskolloquium Technische Universität Cottbus September **1998** Preprints D1
- BER00 Bergmann, T.; *Euro Heat & Power* **2000**, 29 (6), 38-44
- BER05 Bergmann, T.; Tamm-Woydt, U.; *Euro Heat & Power* **2005**, 34 (4), 40-41

- BER07a Bergmann, T.; Tamm-Woydt, U.; Pokojski, M.; Heuer A.; *BWK* **2007**, 59 (4), 27
- BER07b Bergmann, T.; Handreichung „*Nutzwärmepotential einer Rauchgasentschwefelung mit hygroskopischer Waschflüssigkeit und Abwärmenutzung mit Wärmetransformation an einem Braunkohle-Kraftwerk*“, **2007**
- BER09 Bergholz, L.; „*CO₂ Capture from Biomass-Fired Power Plants*“, Diplomarbeit TU Dresden **2009**
- BIL99 Billet, R.; Schultes, M.; „*Prediction of mass transfer columns with dumped and arranged packings*“, *Trans I.Chem.E.* **1999**, 77 (Part A), 498-504
- BIT95 Bittrich, P.; Hebecker, D.; *Chem.-Ing.-Tech.* **1995**, 67 (6), 766-770
- BIT97 Bittrich, P.; Bergmann, T.; Hebecker, D.; „*Entwicklung eines Hochtemperaturbrennwertkessels*“, VDI-Berichte 1321 Fortschrittliche Energiewandlung und -anwendung, VDI-Verlag GmbH; Düsseldorf **1997**
- BIT03 Bittrich, P.; Bergmann, T.; Hebecker, D.; „*Erste Anwendung eines offenen Absorptionskreisprozesses zur Hochtemperaturbrennwertnutzung in einem Nahwärmenetz*“, VDI-Berichte 1746 Fortschrittliche Energiewandlung und -anwendung, VDI-Verlag GmbH; Düsseldorf **2003**
- BOL00 Bolin, P.; „*Abgaskondensation aus Holzverbrennungsanlagen in Fernwärmenetzen im Temperaturbereich 60 bis 90 °C mit Fallbeispielen Gebrauchtholz und Biomasse*“, Salzburg **2000**
- BOS63 Bosnjakovic, F.; „*Technische Thermodynamik Teil 1*“, Verlag Theodor Steinkopf Dresden, **1971**, 5.Auflage
- CAM56 Campbell, A.N.; Fishman, J.B.; Rutherford, G.; Schaefer, T.P.; Ross, L; *Canadian Journal of Chemistry* **1956**, 34 (2), 151-159
- CEE11 CEECON – Effiziente Wärmerückgewinnung, Präsentation von Wallstein Ingenieur GmbH, **2011**
- CHE02 Cheng, D.Y.; Nelson, A.L.C.; „*The Chronological Development of the Cheng Cycle Steam injected Gas Turbine during the past 25 years*“. Proceedings of ASME Turbo Expo Amsterdam, **2002**
- CON09 Conde, M.; „*Aqueous solutions of lithium and calcium chlorides: - Property formulations for use in air conditioning equipment design Engineering*“, **2009**
- DOA00 Doan, H.D.; Fayed, M.E.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **2000**, 39, 1039-1047

- EEG09 Gesetz für den Vorrang Erneuerbarer Energien Bundesgesetzblatt Teil 1, Bonn (2008), 2074
- EWI27 Ewing, W.W.; *J. of Am. Chem. Soc.* **1927**, 49 (8), 1963-1973
- EWI32 Ewing, W.W.; McGover, J.J.; Mathews Jr, G.E.; *J. of Am. Chem. Soc.* **1933**, 55 (12), 4827-4830
- EWI34 Ewing, W.W.; Klinger, E.; Brandner, J. D.; *J. of Am. Chem. Soc.* **1934**, 56 (5) 1053-1057
- EWI37 Ewing, W.W.; Fischer; H.M.; *J. of Am. Chem. Soc.* **1937**, 59 (6), 1046-1048
- EWI38 Ewing, W.W.; Guyer, W. R.F.; *J. of Am. Chem. Soc.* **1938**, 60 (11), 2707-2710
- EWI42 Ewing, W.W.; Glick, C.F.; Rasmussen, H.E.; *J. of Am. Chem. Soc.* **1942**, 64 (6) 1445-1449
- FNR04 Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (Hrsg.); *Leitfaden Bioenergie – Planung, Betrieb und Wirtschaftlichkeit von Bioenergieanlagen*, **2004**
- FOR08 Forslund, M.; „*Evaluation of an open absorption heat pump*“, Masterarbeit KTH Stockholm **2008**
- FRA86 Fratzscher, W.; „*Exergie, Theorie und Anwendung*“, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie **1986**, Leipzig 1. Auflage
- FRA87 Fratzscher, W.; Picht, H.P.; *Stoffdaten und Kennwerte der Verfahrenstechnik*, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig **1987**
- FUN99 Funk, R.; *Berichte aus der phys.-techn. Reichsanstalt* **1899**
- GAD00 Gaderer, M.; „*Rauchgaskondensationsanlagen: Stand der Technik, Schaltungsvarianten, Entwicklungen*“, ZAE Bayer, München **2000**
- GAD07 Gaderer, M.; „*Wärmeversorgung mit fester Biomasse bei kleiner Leistung*“, Dissertation TU München **2007**
- GAM07 Gampe, U.; Dittmann, A.; Sander, T.; Buchheim, G.; „*Der DREGID-Prozess – ein Weg zur Erhöhung der Flexibilität der Kraft-Wärme-Kopplung*“, 12. Dresdner Fernwärmekolloquium **2007**
- GAN02 Gandhidasan, P.; *Applied Thermal Engineering* **2002**, 22, 1117-1127
- HEB83 Hebecker, D.; *Chem. Techn.* **1983**, 35 (8), S. 377-381
- HEB86 Hebecker, D.; *Chem. Techn.* **1986**, 38 (3), 96-99

- HEB95 Hebecker, D.; „*Wärmetransformation in Abfallenergienutzung*“, erschienen in Fratzscher, W.; Stephan, K.; Abfallenergienutzung, Akademie-Verlag Berlin, **1995**, 69-81
- HEB98 Hebecker, D.; Hähre, P.; Ostrowski, N.; Bittrich, P.; *Chemische Technik* **1998**, 50 (1), 5-10
- HEB03 Hebecker, D.; Bittrich, P.; *Chem.-Ing.-Tech.* **2003**, 75 (5), 576-580
- HEL64 Helvenston, E.P.; Cueva, E.A.; *J. of Chem. and Eng. Data* **1964**, 9 (3), 321-323
- HEL08 Hellwig, A.; „*Energetische und technologische Untersuchungen zur Wärmetransformation mit einem offenen Sorptionsprozess*“, Diplomarbeit FHTW Berlin **2008**
- HEU06 Heuer, A.; (Vattenfall Europe Wärme AG Heizkraftwerk Berlin-Buch): Persönliche Mitteilung, **2006**
- HIG35 Higbie, R.; *Trans. Am. Inst. Chem. Eng.* **1935**, 31, 36-38
- IOY89 Iyoki, S.; Iwasaki, S.; Uemura, T.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **1989**, 28(10), 1564-1667
- JAC70 Jackson, G.S.; Marchello J.M.; *Journal of Chem. Eng. of Japan* **1970**, 3(2), 263-264
- JAI85 Jain, K.S.; Jain, A. K.; Gupta, A.K.; Singh, V.V.; *J. of Chem. and Eng. Data* **1985**, 30 (3), 301-304
- JAK69 Jakimov, M.A.; Guschawina, E.J.; Laseewa, M.S.; *Russian J. of inorganic chemistry* **1969**, 14 (7), 1927-1932
- JOH06 Joham, M.; „*Untersuchung des Stofftransportes in Füllkörperkolonnen unter Anwendung moderner Programme*“, Dissertation Universität Bochum **2006**
- JON09 Jonsson, M.; Handreichung „*FGC-project*“, Vattenfall Research and Development AB, **2009**
- KAL01 Kaltschmitt, M.; Hartmann, H.; „*Energie aus Biomasse: Grundlagen, Techniken und Verfahren*“, Springer-Verlag Berlin, **2001**, 1. Auflage
- KIR63 Kirginzew, A.H.; Lukjanow, A.B.; *Russian J. of Physical Chemistry A* **1963**, 744-748
- KIS03 Kister, H.Z.; *Chem. Eng. Des.* **2003**, 81 (1), 5-26
- KOL05 Kolar, P. et al.; *Fluid Phase Equilibria* **2005**, (228-229), 493-497

- KRA03 Kraume, M.; *Transportvorgänge in der Verfahrenstechnik: Grundlagen und apparative Umsetzungen*, Springer Verlag Berlin **2003** 1. Auflage
- KRE06 Kretzschmar, H.-J.; Stöcker, I.; *Stoffwertbibliothek Fluid-Excel*, Hochschule Zittau/Görlitz /FH) **2006**
- KÜH10 Kühn, A.; Ziegler, F.; Seiler, M.; Schneider, M.-C.; „*New high-performance working pairs for absorption chillers and heat pumps*”, Proceedings of the 2nd International Conference Innovative Materials for Processes in Energy Systems (IMPRES) **2010**, Singapore
- LIG46 Lightfoot, W.J.; Prutton C.F.; *J. of Am. Chem. Soc.* **1946**, 68(6), 1001-1002
- LIG47 Lightfoot, W.J.; Prutton C.F.; *J. of Am. Chem. Soc.* **1947**, 69 (9), 2098-2100
- LOO03 Loos, D.; „*Experimentelle Untersuchung und Modellierung der Löslichkeit von Kalkstein und Gips in wässrigen Systemen bei höheren Ionenstärken*“, Dissertation Universität Duisburg-Essen **2003**
- MAI98 Maiya, M.P.; Saravanan, R.; *Applied Thermal Engineering* **1998**, 18(7), 553-568
- MAI99 Maiya, M.P.; Saravanan, R.; *Energy Conversion & Management* **1999**, 40, 845-860
- MEA45 Mead, D.J.; Fuoss, R.M.; *J. Phys. Chem.* **1945**, 49 (5), 480-482
- MEI10 Meigen, M.; „*Potentiale zur Verbesserung der Wirtschaftlichkeit eines Biomasseheizkraftwerkes*“; 15. Fernwärme Kolloquium Dresden, **2010**
- MER80 Mersmann, A.; *Thermische Verfahrenstechnik*, Springer Verlag Berlin **1980**
- NÄS90 Näser, K.-H.; Lempe, D.; Regen, O.; „*Physikalische Chemie für Techniker und Ingenieure*“, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig **1990**
- OAK00 Oakes, C.S.; Felmy, A.R.; Sterner, S.M.; *J. of Chem. Thermodynamics* **2000**, 32, 29-45
- OEI01 von Oelsen, T.; „*Experimentelle Untersuchung an einem offenen Absorptionssystem zur Entfeuchtung in Kreuzstromfahrweise*“, Dissertation Universität – GHS Essen, **2001**
- OND68 Onda, K.; Takeuchi, H.; Okumoto, Y.; *Journal of Chem. Eng. of Japan* **1968**, 1 (1), 56-62
- ÖHO38 Öholm, L.W.; *Finska Kemistsamfundets Medd.* **1938**, 43(59/66), 63
- PAH95 Pahl, M.H.; Franke, D.; *Chem.-Ing.-Tech* **1995**, 67 (3), 300-312

- PAT89 Patentschrift - DD 280472 A1
- PAT91 Patil, K.R.; Tripathi, A.D.; Pathak, G.; Katti, S.; *J. of Chem. and Eng. Data* **1991**, 36, 225-231
- PAT92 Patil, K.R.; Chaudhari, S.K.; Katti, S.S.; *J. of Chem. and Eng. Data* **1992**, 37, 136-138
- PAT97 Patentschrift - DE 19704888 A1
- PAT03 Patentschrift - DE 20210190 U1
- PAT04 Patentschrift - DE 102004005194 B3
- PAT05 Patentschrift - DE 1020050099202 A1
- PIL09 Firmenprospekt Pilum AB
- PIT94 Pitzer, K.S.; Oakes, C.F.; *J. of Chem. and Eng. Data* **1994**, 39 (3), 553-559
- PON11 Ponitka, J.; Lenz, V.; Thrän, D.; „*Forschungsreport Ernährung – Landwirtschaft – Verbraucherschutz*“ **2011**, 43 (1), 20-22
- PUC07 Pucher, C.; *Euro Heat & Power* **2007**, 39 (10), 24-25
- RAW06 Rawe, R.; Kurhmann, H.; Niehaves, J.; Steinke, J.; *IKZ-Fachplaner* **2006**, 10, 14-18
- REI74 Reichelt, W.; Blaß, E.; *Chem.-Ing.-Techn.* **1974**, 46 (5), 171-180
- RIE08 Riedl, K.; „*Exergetische und Exergoökonomische Bewertung von Verfahren der Energie- und Stoffwandlung*“, Dissertation Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg **2008**
- RÖM11 Römisch, Ch.; Schaber, K.; „*Untersuchung des Dampf-Flüssigkeit-Gleichgewichts binärer Gemische aus Wasser und ionischer Flüssigkeit für Absorptionskreisläufe*“, Thermodynamik Kolloquium Frankfurt, **2011**
- RUS05 Rusch, M.; Tamm-Woydt, U.; Wartig, G.; Furmanek-Battke, J.; *Euro Heat & Power* **2005**, 34 (4), 40-41
- SCH76 Schmidt, R.; Wolf, D.; „*Absorption von Chlor und Chlorwasserstoff aus Abgasen*“ erschienen in VDI Berichte Nr. 253, VDI-Verlag Düsseldorf **1976**
- SEI07 Seiler, M.; Schwab, P.; Kobus, A.; *Chem.-Ing.-Tech.* **2007**, 79 (9), 1361
- SEN11 Senger, G.; Wozny, G.; *Chem.-Ing.-Tech.* **2011**, 83 (0), 1-9

- STE88 Stephan, K.; *Chem.-Ing.-Tech.* **1988**, 60 (5), S.335-348
- STE06 Steinbrück, M.; *Handreichung der Stoffdaten $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ als Stoffwertpolynom in VBA-Excel*
- STI71 Stichelmaier, J.; Mersmann, A.; *Chem.-Ing.-Techn.* **1971**, 43 (1-2), 17-23
- STI79 Stichelmaier, J.; Mersmann, A.; Hofer, H.; *Chem.-Ing.-Techn.* **1979**, 51 (3), 157-166
- STO01 Storkenmaier, F.; Schmitt, C.; Andresen, J.M.; Costa, A.; Ziegler, F.; „*New Sorption Systems for air-conditioning in buildings*” Final Report **2001**
- SUH96 Suhr, L.; *Chem.-Ing.-Tech.* **1996**, 68 (1-2), S.83-92
- TIM60 Timmermans, J.; „*The Physiko-chemical Constants of Binary systems*“, Interscience Publisher, Inc., New York **1960**
- VDI84 *VDI-Wärmeatlas*; VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf **1984**, 4. Auflage
- VDI97 *VDI-Wärmeatlas*, VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf **1997**, 8. Auflage
- VOI99 Voilley, A.; Blond, G.; Capelle, M.; Tharrault, J.F.; Jos, J.; Debeaufort, F.; Morillon, V.; *Fluid Phase Equilibria* **1999**, 155, 297 – 309
- VTB81 Westmeier, S.; *Verfahrenstechnische Berechnungsmethoden Teil 7 Stoffkennwerte*, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig **1981**, 1. Auflage
- WAR11 Wartig, G.; Persönliche Mitteilung, Deutsche Sporthochschule Köln 21.02.2011
- WAS04 Wasan, D.; Nikoloy, A.; Shah, A.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **2004**, 43(14), 3812-3816
- WEL10 *Welt am Sonntag, Wirtschaft / Unternehmen*, Zeitungsartikel vom **28.10.2010**
- WES06 Westermark, M.; Desideri, U.; Pezzalo, F.; „*Development and test of the regenerator step involving in an absorption heat pump used to recover the waste heat*”, Diplomarbeit, Stockholm – Perugia **2006**
- WID11 Widder, T.; „*Energiewirtschaftliche Bewertung von Einsatzfällen der Hochtemperaturbrennwerttechnik*“, Projektarbeit TU Dresden, **2011**
- WIT00 Wittmann, J.; „*Schaumfraktionierung einer bakteriellen Lipase*“, Dissertation TU München , **2000**
- WOH05 Wohlhaupter, T.; <http://www.tomchemie.de> (Zugriff am 01.07.2011)

- YAN11 Yan, J.; Anheden, M.; Faber, R.; Starfeld, F.; Preusche, R.; Ecke, H.; Padban, N.; Kosel, D.; Jentsch, N.; Lindgren, G.; *Energy Procedia* **2011**, 4, 900-907
- ZDA75 Zdanovskii, A.B.; Zhelnina, G.E.; *Zhurnal Prikladnoi Khimii* **1975**, 48(2) 427 – 428
- ZEC78 Zech, J.B.; Mersmann, A.; *Chem.-Ing.-Tech.* **1978**, 50(7), 549
- ZIE02 Ziegler, F.; *Int. J. of Refrigeration* **2002**, 25, 450-459
- ZIE04 Ziegler, F.; Grossmann, G.; Gommed, K.; *ASME J. of Solar Energy Engineering* **2004**, 126, 710-715

Anhang

Anhang 1: Luftzusammensetzung

	Vol.-%	Mass.-%
O ₂	20,938	23,142
N ₂	78,111	75,543
CO ₂	0,033	0,051
Edelgase (Argon + Neon)	0,918	1,265
Gesamt	100,00	100,00

Anhang 2: Stoffdaten von Gasen

Stoff	Zeichen	molare Masse	molares Normvolumen	Normdichte
		[kg/kmol]	[m ³ /kmol]	[kg/m ³]
Kohlenstoff	C	12,01	-	-
Schwefel	S	32,06	-	-
Wasserstoff	H ₂	2,016	22,428	0,08988
Luft trocken		28,97	22,401	1,293
Luftstickstoff	N ₂ + Ar + CO ₂ + Ne	28,16	22,403	1,257
Stickstoff	N ₂	28,01	22,403	1,2504
Sauerstoff	O ₂	32,00	22,392	1,429
Kohlendioxid	CO ₂	44,01	22,261	1,977
Schwefeldioxid	SO ₂	64,06	21,856	2,931
Chlorwasserstoff	HCl	36,46	22,201	1,642
Chlor	Cl	35,45	-	

Anhang 3: Stoffdaten von Flüssigkeiten

Stoff	Formelzeichen	Molare Masse
		[kg/kmol]
Calciumnitrat	Ca(NO ₃) ₂	164,10
Calciumchlorid	CaCl ₂	110,98
Zinkchlorid	ZnCl ₂	132,29
Wasser	H ₂ O	18,02

Anhang 4: Hauptbestandteile von Erdgas in Vol[%]

	Methan	Ethan	Propan	Butan	Pentan	Stickstoff	Kohlendioxid
Russisches Erdgas	98,06	0,75	0,25	0,09	0,02	0,78	0,04

Anhang 5: Umgebungsenthalpie, -entropie und -konzentration für Wasser, Feuchte Luft und Ca(NO₃)₂-Lösung bei T_U=293,15 K, p_U=1 bar und 55% rel. Feuchte (gilt nur für feuchte Luft) [KRE06;STE06]

Parameter	Wasser	Feuchte Luft	Ca(NO₃)₂-Lösung
ζ _U	-	8,0 [g/kg tr.Luft]	45 Ma-% Ca(NO ₃) ₂
h _U	84,01 kJ/kg	40,46 kJ/kg	46,18 kJ/kg
s _U	0,296 kJ/kg K	0,308 kJ/kg K	0,259 kJ/kg K

Anhang 6: Temperaturen, Konzentrationen, Massen-, Enthalpie- und Exergieströme – Ergebnisse der Basisvariante

Bilanzpunkt	RGE(1)	RGA(2)	RLS(3)	ZLS(4)	VLS(5)	MIS(6)	PUR(6a)	PUD(6b)	PUA(6c)	DEE(7)	DES(8)	PTG(9)	KON(10)	PTF(11)	RWT(12)	WUE(13)	ABS(14)	PL2(15)
T [°C]	130	64	60	71,25	78,34	81,32	81,32	81,32	81,32	124,15	133,92	133,92	73,25	133,92	86,32	62	79,94	86,32
ξ_{Lsg} [Ma-%]	-	-	-	-	-	70,0	70,0	70,0	70,0	70,0	73,0	-	-	73,0	73,0	70,0	69,29	73,0
x_{H_2O} [g _{H2O} /kg _{Ir.Lut}]	108,53	35,99	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
\dot{m} [kg/s]	1,884	1,761	10,11	10,11	10,11	15,02	15,02	3,12	11,9	3,12	2,99	0,123	0,123	2,99	2,99	11,9	12,02	2,99
h [kJ/kg]	429,05	158,76	251,29	298,46	328,2	174,74	174,81	174,81	174,81	260,36	276,14	2744,67	306,68	276,14	187,08	134,84	171,66	187,12
e [kJ/kg]	35,19	4,29	10,66	17,0	21,68	48,18	48,24	48,24	48,24	66,96	79,91	537,85	18,07	79,91	59,144	42,26	45,74	59,17
\dot{H} [kW]	729,24	269,84	2540,57	3016,3	3316,85	2625,16	2626,25	545,97	2080,28	813,16	828,39	338,36	37,81	828,39	5261,21	1604,56	2063,96	561,32
\dot{E} [kW]	59,809	7,292	107,78	171,81	219,13	723,82	724,64	150,65	573,99	209,123	239,73	66,31	2,23	239,73	177,42	502,87	549,99	177,51

Anhang 7: Ergebnisse der exergetischen Verlustanalyse des HTBWT-Prozesses für verschiedene Arbeitskonzentrationen

ζ_{ML}	f_2	LWÜ			Absorber			RWÜ			Desorber		
		ϵ	κ	λ									
[Ma-%]	[-]	[-]	[-]	[-]	[-]	[-]	[-]	[-]	[-]	[-]	[-]	[-]	[-]
60	5,62	0,12	0,08	0,01	0,37	0,51	0,19	0,07	0,38	0,03	0,09	0,48	0,04
62	6,64	0,11	0,10	0,01	0,33	0,48	0,16	0,08	0,39	0,03	0,09	0,51	0,05
64	8,11	0,09	0,13	0,01	0,28	0,44	0,13	0,08	0,40	0,03	0,09	0,55	0,05
66	10,43	0,08	0,17	0,01	0,25	0,41	0,10	0,09	0,41	0,04	0,08	0,58	0,05
68	14,60	0,07	0,23	0,02	0,22	0,39	0,09	0,09	0,42	0,04	0,08	0,61	0,05
70	24,33	0,06	0,38	0,02	0,21	0,36	0,08	0,10	0,43	0,04	0,08	0,63	0,05
71	36,50	0,06	0,54	0,03	0,22	0,35	0,08	0,10	0,43	0,04	0,08	0,64	0,05
71,5	48,67	0,05	0,69	0,04	0,23	0,34	0,08	0,10	0,44	0,05	0,08	0,65	0,05
72,0	73,00	0,05	0,96	0,05	0,23	0,32	0,07	0,11	0,45	0,05	0,08	0,67	0,05
72,5	146,00	0,05	1,55	0,07	0,23	0,28	0,06	0,12	0,47	0,06	0,08	0,71	0,05
72,9	730,00	0,03	1,18	0,04	0,23	0,14	0,03	0,17	0,59	0,10	0,08	0,83	0,07

ζ_{ML}	f_2	Kondensator			Mischbehälter			PL 1			PL 2			Q_{Nutz}
		ϵ	κ	λ	ϵ	κ	λ	ϵ	κ	λ	ϵ	κ	λ	
[Ma-%]	[-]	[-]	[-]	[-]	[-]	[-]	[-]	[-]	[-]	[-]	[-]	[-]	[-]	[kW]
60	5,62	0,35	0,32	0,11	0,02	2,64	0,05	0,33	0,01	0,00	0,33	0,00	0,00	489,65
62	6,64	0,34	0,34	0,12	0,02	2,85	0,04	0,33	0,01	0,00	0,32	0,00	0,00	542,90
64	8,11	0,33	0,36	0,12	0,01	3,09	0,04	0,33	0,01	0,00	0,32	0,00	0,00	604,35
66	10,43	0,32	0,38	0,12	0,01	3,37	0,04	0,33	0,01	0,00	0,32	0,00	0,00	665,66
68	14,60	0,31	0,39	0,12	0,01	3,76	0,03	0,33	0,01	0,00	0,32	0,00	0,00	720,60
70	24,33	0,30	0,39	0,11	0,01	4,38	0,02	0,33	0,01	0,00	0,32	0,00	0,00	776,28
71	36,50	0,29	0,38	0,11	0,00	4,98	0,02	0,32	0,01	0,00	0,32	0,00	0,00	795,66
71,5	48,67	0,29	0,37	0,11	0,00	5,46	0,02	0,32	0,01	0,00	0,31	0,00	0,00	815,60
72,0	73,00	0,28	0,35	0,10	0,00	6,28	0,02	0,32	0,01	0,00	0,31	0,00	0,00	852,06
72,5	146,00	0,26	0,31	0,08	0,00	8,30	0,02	0,31	0,01	0,00	0,31	0,00	0,00	948,83
72,9	730,00	0,12	0,16	0,02	0,01	18,29	0,10	0,27	0,02	0,01	0,26	0,01	0,00	1609,66

Anhang 8: Messergebnisse der HTBWT-Pilotanlage im Heizkraftwerk Berlin-Buch

Datum - Uhrzeit	T_1	x_1	T_2	V_3	T_3	T_4	T_5	ξ_6	T_6	V_{6b}	T_7
	[°C]	[Vol%]	[°C]	[m³/h]	[°C]	[°C]	[°C]	[Ma-%]	[°C]	[m³/h]	[°C]
06.10.2009 07:00	111,83	12,30	61,03	25,75	56,57	56,57	72,03	68,40	71,75	2,15	117,37
06.10.2009 07:01	111,76	12,10	60,98	25,76	56,62	56,62	72,08	68,49	71,77	2,17	117,39
06.10.2009 07:02	111,58	12,10	60,93	25,70	56,69	56,69	72,09	68,72	71,77	2,19	117,39
06.10.2009 07:03	111,45	12,10	60,88	25,77	56,72	56,72	72,10	68,46	71,77	2,19	117,39
06.10.2009 07:04	111,38	12,00	60,81	25,75	56,73	56,73	72,14	68,26	71,77	2,17	117,42
06.10.2009 07:05	111,35	12,10	60,79	25,78	56,71	56,71	72,14	68,06	71,75	2,17	117,42
06.10.2009 07:06	111,38	12,10	60,79	25,77	56,73	56,73	72,11	68,29	71,72	2,21	117,39
06.10.2009 07:07	111,38	12,10	60,81	25,76	56,79	56,79	72,16	68,32	71,72	2,20	117,42
06.10.2009 07:08	111,48	12,10	60,84	25,75	56,82	56,82	72,16	68,34	71,70	2,17	117,42
06.10.2009 07:09	111,56	12,10	60,88	25,71	56,82	56,82	72,11	68,14	71,62	2,15	117,42

06.10.2009 07:10	111,61	12,20	60,96	25,74	56,78	56,78	72,14	68,58	71,60	2,17	117,42
06.10.2009 07:11	111,63	12,10	61,03	25,80	56,68	56,68	72,06	68,46	71,58	2,17	117,42
06.10.2009 07:12	111,66	12,30	61,11	25,73	56,53	56,53	72,01	68,49	71,58	2,16	117,37
06.10.2009 07:13	111,68	12,20	61,16	25,69	56,40	56,40	72,00	68,20	71,55	2,20	117,37
06.10.2009 07:14	111,68	12,30	61,18	25,75	56,33	56,33	72,02	68,55	71,58	2,19	117,42
06.10.2009 07:15	111,68	12,40	61,21	25,74	56,28	56,28	72,00	68,20	71,62	2,13	117,47
06.10.2009 07:16	111,66	12,30	61,21	25,72	56,29	56,29	71,97	68,78	71,65	2,17	117,44
06.10.2009 07:17	111,66	12,30	61,18	25,69	56,33	56,33	71,97	68,32	71,65	2,15	117,42
06.10.2009 07:18	111,71	12,30	61,16	25,77	56,40	56,40	71,99	68,43	71,70	2,17	117,44
06.10.2009 07:19	111,73	12,30	61,11	25,78	56,47	56,47	72,03	68,55	71,70	2,17	117,44
06.10.2009 07:20	111,73	12,30	61,08	25,71	56,54	56,54	72,06	68,32	71,70	2,16	117,47
06.10.2009 07:22	111,68	12,10	61,03	25,69	56,63	56,63	72,09	68,29	71,70	2,13	117,49
06.10.2009 07:23	111,53	12,10	61,01	25,72	56,69	56,69	72,08	68,29	71,65	2,17	117,47
06.10.2009 07:24	111,43	12,10	60,96	25,75	56,70	56,70	72,06	68,32	71,62	2,16	117,44
06.10.2009 07:25	111,35	12,10	60,96	25,77	56,65	56,65	72,11	68,43	71,62	2,16	117,47
06.10.2009 07:26	111,35	12,10	60,96	25,71	56,55	56,55	72,12	68,29	71,62	2,17	117,49
06.10.2009 07:27	111,45	12,10	60,98	25,73	56,47	56,47	72,05	68,34	71,58	2,15	117,49
06.10.2009 07:28	111,50	12,10	60,98	25,71	56,39	56,39	72,00	68,58	71,55	2,19	117,44
06.10.2009 07:29	111,61	12,10	60,98	25,75	56,33	56,33	71,99	68,58	71,55	2,16	117,44
06.10.2009 07:30	111,68	12,20	60,96	25,73	56,27	56,27	71,93	68,55	71,53	2,15	117,42
06.10.2009 07:31	111,76	12,20	60,93	25,71	56,20	56,20	71,89	68,61	71,53	2,15	117,39
06.10.2009 07:32	111,83	12,20	60,93	25,74	56,09	56,09	71,90	68,40	71,50	2,17	117,39
06.10.2009 07:33	111,88	12,30	60,93	25,77	56,00	56,00	71,96	68,29	71,50	2,14	117,47
06.10.2009 07:34	111,91	12,30	60,88	25,75	55,96	55,96	71,90	68,55	71,53	2,15	117,52
06.10.2009 07:35	111,98	12,20	60,84	25,74	55,94	55,94	71,81	68,55	71,53	2,13	117,49
06.10.2009 07:36	112,03	12,30	60,81	25,80	55,95	55,95	71,85	68,58	71,55	2,13	117,44
06.10.2009 07:37	112,03	12,20	60,76	25,70	56,02	56,02	71,89	68,49	71,55	2,16	117,49
06.10.2009 07:38	112,08	12,30	60,71	25,72	56,11	56,11	71,87	68,61	71,58	2,14	117,52
06.10.2009 07:39	112,03	12,20	60,69	25,73	56,15	56,15	71,82	68,55	71,58	2,15	117,44
06.10.2009 07:40	111,91	12,20	60,69	25,74	56,18	56,18	71,92	68,14	71,60	2,18	117,42
06.10.2009 07:41	111,83	12,10	60,69	25,78	56,21	56,21	72,03	68,17	71,60	2,15	117,52
06.10.2009 07:42	111,76	12,10	60,71	25,74	56,23	56,23	72,07	68,46	71,60	2,17	117,62
06.10.2009 07:43	111,73	12,10	60,74	25,72	56,26	56,26	71,98	68,34	71,58	2,15	117,59
06.10.2009 07:44	111,73	12,20	60,81	25,81	56,28	56,28	71,97	68,58	71,55	2,13	117,52
06.10.2009 07:45	111,71	12,10	60,88	25,68	56,30	56,30	72,00	68,78	71,55	2,15	117,54
06.10.2009 07:46	111,68	12,10	60,96	25,74	56,28	56,28	72,02	68,58	71,53	2,15	117,57
06.10.2009 07:47	111,68	12,10	61,01	25,77	56,29	56,29	71,98	68,43	71,48	2,15	117,57
06.10.2009 07:48	111,73	12,10	61,03	25,76	56,27	56,27	71,94	68,46	71,43	2,15	117,54
06.10.2009 07:49	111,78	12,20	61,06	25,68	56,21	56,21	71,93	68,34	71,45	2,17	117,52
06.10.2009 07:50	111,88	12,20	61,06	25,76	56,06	56,06	71,91	68,55	71,43	2,18	117,49
06.10.2009 07:51	111,98	12,30	61,03	25,70	55,91	55,91	71,87	68,29	71,43	2,20	117,49
06.10.2009 07:52	112,03	12,30	60,96	25,72	55,78	55,78	71,87	68,26	71,43	2,16	117,49
06.10.2009 07:54	112,03	12,20	60,88	25,77	55,72	55,72	71,86	68,43	71,45	2,19	117,54
06.10.2009 07:55	112,01	12,20	60,79	25,74	55,68	55,68	71,79	68,20	71,45	2,15	117,54
06.10.2009 07:56	112,08	12,20	60,71	25,75	55,70	55,70	71,74	68,46	71,45	2,18	117,49
06.10.2009 07:57	112,21	12,30	60,64	25,73	55,73	55,73	71,76	68,61	71,48	2,15	117,47
06.10.2009 07:58	112,44	12,30	60,59	25,71	55,81	55,81	71,81	68,49	71,48	2,17	117,49
06.10.2009 07:59	112,64	12,40	60,51	25,72	55,93	55,93	71,84	68,34	71,50	2,17	117,52
06.10.2009 08:00	112,76	12,40	60,49	25,73	56,05	56,05	71,88	68,46	71,50	2,21	117,52

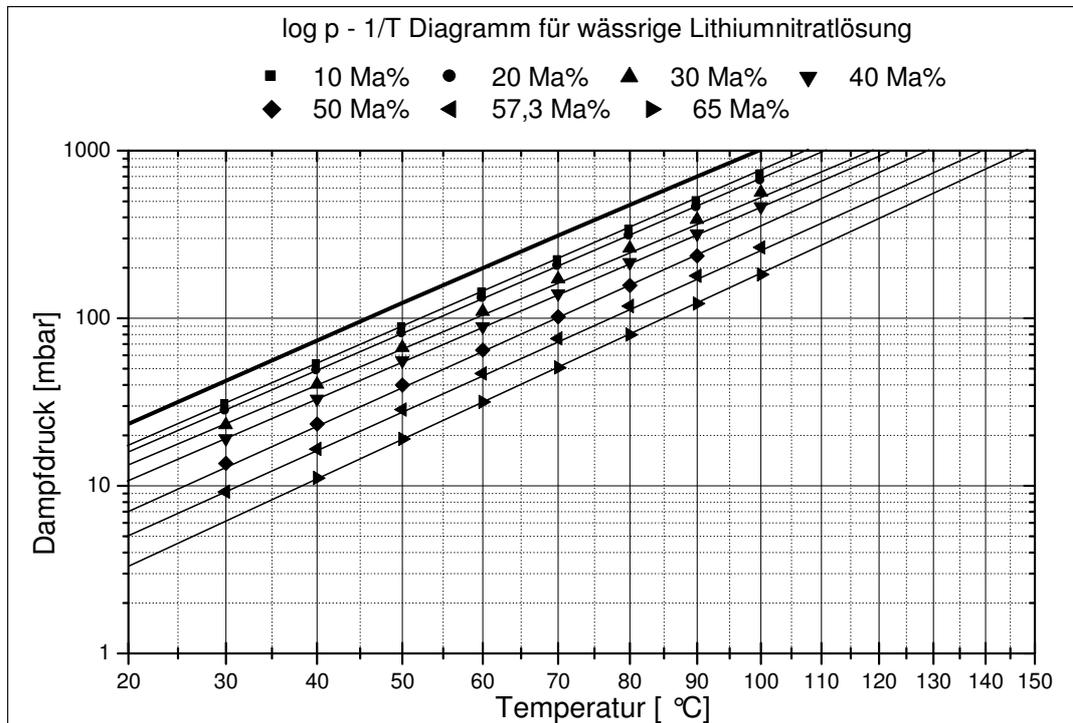
Anhang

Datum - Uhrzeit	T ₈ (T ₉)	T ₁₀	V ₁₀	V ₁₁	T ₁₁	ξ ₁₁	T ₁₂	T ₁₃	m ₁₆	p ₁₆	T ₁₆	T ₁₇
	[°C]	[°C]	[m ³ /h]	[m ³ /h]	[°C]	[Ma-%]	[°C]	[°C]	[kg/h]	[bar]	[°C]	[°C]
06.10.2009 07:00	133,98	64,23	0,24	1,73	127,56	73,24	75,62	59,45	295,14	4,09	146,97	114,75
06.10.2009 07:01	134,10	64,28	0,18	1,72	127,53	73,31	75,62	59,50	294,27	4,09	146,79	114,95
06.10.2009 07:02	133,98	64,30	0,24	1,74	127,53	73,24	75,65	59,55	292,82	4,07	149,31	114,90
06.10.2009 07:03	134,08	64,18	0,18	1,75	127,51	73,30	75,65	59,55	292,53	4,09	149,61	115,23
06.10.2009 07:04	134,05	63,93	0,24	1,74	127,53	73,28	75,65	59,57	299,19	4,11	146,51	114,90
06.10.2009 07:05	133,93	64,20	0,18	1,74	127,53	73,21	75,67	59,55	291,96	4,08	147,68	115,05
06.10.2009 07:06	134,00	64,03	0,24	1,76	127,51	73,25	75,65	59,57	299,19	4,11	150,19	115,08
06.10.2009 07:07	134,10	63,91	0,18	1,74	127,51	73,31	75,65	59,62	292,53	4,07	147,86	114,90
06.10.2009 07:08	134,00	64,23	0,24	1,72	127,51	73,25	75,65	59,62	291,09	4,06	146,64	114,85
06.10.2009 07:09	134,08	63,91	0,24	1,74	127,48	73,30	75,62	59,60	295,14	4,11	149,10	114,93
06.10.2009 07:10	134,10	63,66	0,18	1,74	127,51	73,31	75,57	59,55	291,09	4,05	150,42	114,95
06.10.2009 07:11	133,85	64,15	0,24	1,74	127,48	73,16	75,55	59,42	296,88	4,08	146,41	115,05
06.10.2009 07:12	134,00	63,73	0,18	1,74	127,46	73,25	75,55	59,32	295,43	4,08	146,41	114,90
06.10.2009 07:13	134,08	63,96	0,24	1,74	127,46	73,30	75,53	59,22	301,50	4,11	149,28	115,08
06.10.2009 07:14	134,26	64,01	0,18	1,74	127,51	73,41	75,53	59,20	296,88	4,11	151,01	115,00
06.10.2009 07:15	134,00	64,08	0,24	1,73	127,53	73,25	75,53	59,17	291,38	4,07	146,74	115,20
06.10.2009 07:16	134,00	64,13	0,24	1,74	127,51	73,25	75,55	59,20	297,74	4,09	146,25	114,95
06.10.2009 07:17	134,03	63,96	0,18	1,73	127,51	73,27	75,57	59,25	297,74	4,09	148,72	114,80
06.10.2009 07:18	134,08	64,08	0,24	1,74	127,51	73,30	75,60	59,30	294,27	4,10	150,55	115,13
06.10.2009 07:19	134,03	64,03	0,18	1,72	127,51	73,27	75,62	59,37	301,22	4,10	146,66	114,78
06.10.2009 07:20	134,10	64,01	0,18	1,73	127,53	73,31	75,62	59,45	298,61	4,09	146,81	115,13
06.10.2009 07:22	134,00	64,01	0,24	1,74	127,53	73,25	75,62	59,50	291,09	4,05	149,53	114,95
06.10.2009 07:23	133,95	64,13	0,18	1,74	127,48	73,22	75,62	59,52	292,53	4,05	148,44	114,72
06.10.2009 07:24	133,95	64,20	0,24	1,72	127,43	73,22	75,60	59,50	298,03	4,09	146,23	114,98
06.10.2009 07:25	134,16	63,98	0,24	1,74	127,46	73,35	75,57	59,45	303,53	4,12	148,27	115,20
06.10.2009 07:26	134,05	63,96	0,18	1,74	127,51	73,28	75,57	59,35	288,19	4,08	150,70	114,78
06.10.2009 07:27	133,88	64,10	0,24	1,74	127,48	73,18	75,57	59,30	292,53	4,06	146,81	115,10
06.10.2009 07:28	134,03	64,01	0,18	1,74	127,46	73,27	75,55	59,22	300,93	4,09	146,20	115,05
06.10.2009 07:29	133,98	63,73	0,24	1,74	127,46	73,24	75,55	59,17	290,51	4,05	148,83	114,95
06.10.2009 07:30	133,93	64,03	0,24	1,76	127,43	73,21	75,53	59,12	295,72	4,08	149,71	115,13
06.10.2009 07:31	133,95	64,20	0,18	1,73	127,41	73,22	75,50	59,05	300,64	4,09	146,36	114,95
06.10.2009 07:32	134,18	64,01	0,24	1,74	127,43	73,36	75,48	58,97	309,32	4,14	147,78	114,95
06.10.2009 07:33	134,31	64,01	0,18	1,74	127,51	73,44	75,48	58,90	299,48	4,10	150,52	114,85
06.10.2009 07:34	133,98	64,18	0,24	1,74	127,56	73,24	75,48	58,90	289,93	4,05	147,81	114,88
06.10.2009 07:35	133,90	64,20	0,24	1,72	127,51	73,19	75,50	58,88	299,48	4,10	146,02	114,83
06.10.2009 07:36	134,05	64,20	0,18	1,74	127,48	73,28	75,50	58,92	303,53	4,11	147,91	115,05
06.10.2009 07:37	134,16	64,28	0,24	1,74	127,51	73,35	75,50	59,00	302,37	4,09	150,65	115,03
06.10.2009 07:38	133,78	64,23	0,18	1,75	127,51	73,11	75,53	59,07	289,06	4,02	147,60	114,70
06.10.2009 07:39	133,80	64,57	0,24	1,73	127,41	73,13	75,53	59,07	302,08	4,11	145,67	114,98
06.10.2009 07:40	134,16	64,18	0,24	1,74	127,41	73,35	75,53	59,12	303,82	4,11	146,56	115,10
06.10.2009 07:41	134,36	64,13	0,18	1,74	127,48	73,47	75,53	59,12	305,27	4,13	149,79	114,80
06.10.2009 07:42	134,18	64,18	0,24	1,74	127,58	73,36	75,55	59,15	291,09	4,05	149,84	115,25
06.10.2009 07:43	133,80	64,23	0,24	1,73	127,51	73,13	75,57	59,15	298,61	4,05	146,02	114,72
06.10.2009 07:44	134,03	64,47	0,18	1,73	127,43	73,27	75,55	59,17	304,40	4,11	146,20	114,72
06.10.2009 07:45	134,05	64,08	0,24	1,74	127,43	73,28	75,53	59,17	303,53	4,11	149,08	114,98
06.10.2009 07:46	134,16	64,23	0,18	1,74	127,48	73,35	75,53	59,15	296,30	4,09	150,62	115,03

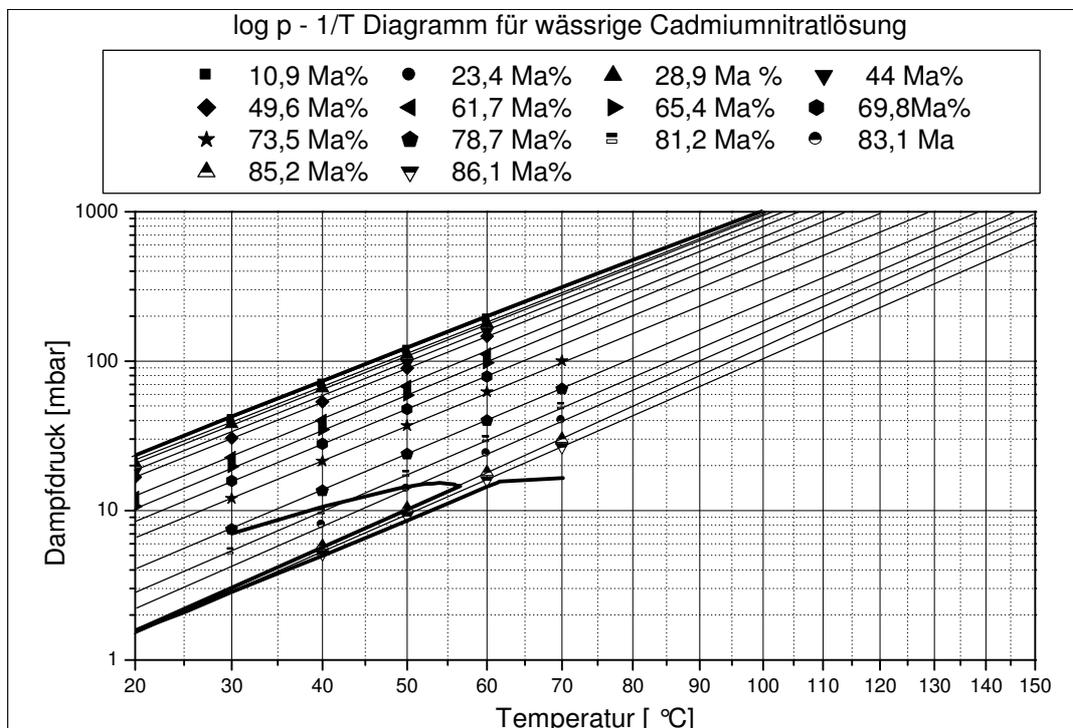
Anhang

06.10.2009 07:47	133,93	64,13	0,24	1,75	127,48	73,21	75,53	59,15	296,88	4,08	146,48	114,88
06.10.2009 07:48	134,00	64,05	0,24	1,74	127,43	73,25	75,50	59,12	301,50	4,10	146,36	114,98
06.10.2009 07:49	134,00	64,08	0,18	1,72	127,43	73,25	75,48	59,05	300,64	4,07	149,28	115,00
06.10.2009 07:50	134,00	64,20	0,24	1,74	127,46	73,25	75,45	58,90	299,77	4,09	149,59	115,05
06.10.2009 07:51	133,98	64,15	0,24	1,74	127,46	73,24	75,45	58,80	306,42	4,10	146,41	114,80
06.10.2009 07:52	134,21	63,61	0,24	1,74	127,48	73,38	75,43	58,73	309,61	4,12	147,60	115,20
06.10.2009 07:54	134,13	63,91	0,24	1,74	127,56	73,33	75,43	58,68	297,16	4,06	150,34	114,90
06.10.2009 07:55	133,85	63,78	0,18	1,75	127,56	73,16	75,45	58,68	293,69	4,04	147,30	114,98
06.10.2009 07:56	133,95	63,68	0,24	1,74	127,46	73,22	75,43	58,70	302,37	4,09	146,18	114,85
06.10.2009 07:57	134,03	63,93	0,18	1,74	127,46	73,27	75,43	58,75	305,27	4,11	149,00	115,05
06.10.2009 07:58	134,13	64,03	0,24	1,74	127,48	73,33	75,45	58,85	300,93	4,10	150,34	114,78
06.10.2009 07:59	133,98	63,86	0,24	1,74	127,51	73,24	75,48	58,92	302,37	4,10	146,46	114,83
06.10.2009 08:00	134,10	64,20	0,18	1,74	127,48	73,31	75,48	59,05	303,82	4,09	146,79	114,88

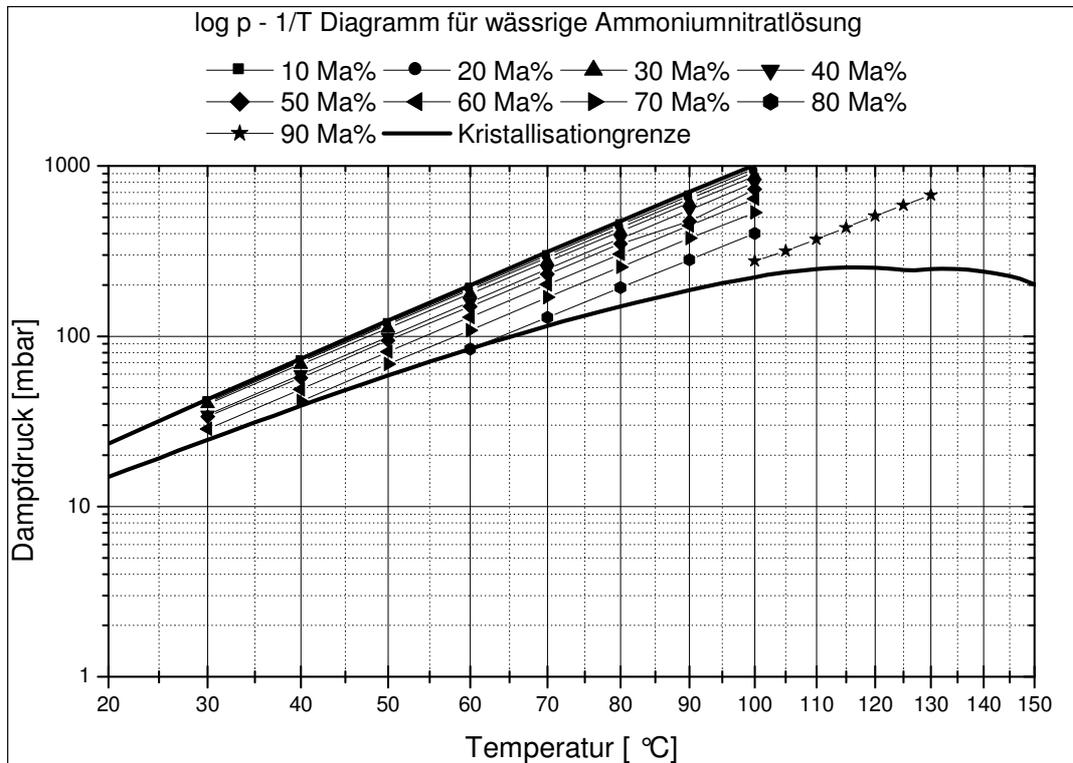
Anhang 9: Arbeitsdiagramm für das Stoffsystem Lithiumnitrat-Wasser extrapoliert [EW138]



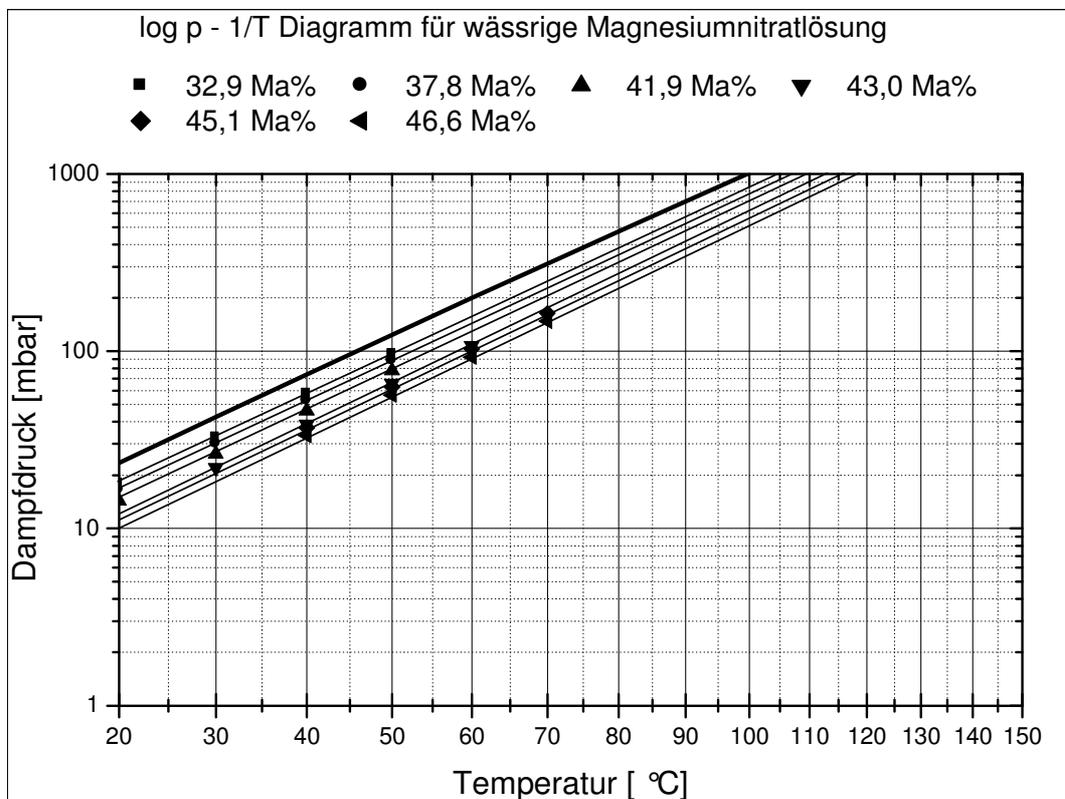
Anhang 10: Arbeitsdiagramm für das Stoffsystem Cadmiumnitrat-Wasser extrapoliert [CAM56]



Anhang 11: Arbeitsdiagramm für das Stoffsystem Ammoniumnitrat-Wasser [CAM56]



Anhang 12: Arbeitsdiagramm für das Stoffsystem Magnesiumnitrat-Wasser extrapoliert [EWI34]



Anhang 13: Abmessungen der keramischen Pall-Ringe aus dem Datenblatt des Lieferanten

Nennmaß	D/H [mm]	S [mm]	Gewicht [kg/m ³]	Oberfläche [m ² /m ³]	Freies Volumen [%]
25	25	3	620	220	75
50	50	5-6	550	120	78

Anhang 14: Analyseergebnisse der Brennstoffproben aus dem Heizkraftwerk Klosterfelde (Brennstofflabor Vattenfall)

Parameter	Einheit	18.04.2011	03.03.2011	17.01.2011	16.12.2010	1.10.2010	11.08.2010
Heizwert	[kJ/kg]	15837	12566	18658	11221	12527	15523
Asche	[Ma-%]	9,71	11,12	14,75	16,43	16,56	4,3
Wasser	[Ma-%]	11,52	22,74	9,6	21,9	16,7	12,5
Kohlenstoff	[Ma-%]	63,61	34,63	47,31	30,9	35,5	42,22
Wasserstoff	[Ma-%]	4,74	4,21	5,92	3,66	3,89	4,99
Stickstoff	[Ma-%]	1,09	0,76	1,35	1,01	0,95	1,82
Schwefel	[Ma-%]	0,19	0,231	0,37	0,46	0,66	0,18
Chlor	[Ma-%]	0,33	0,206	1,05	0,1	0,145	0,11
Fluor	[Ma-%]	< 0,007	0,007	0,01	< 0,009	0,007	< 0,008
flüchtige Bestandteile	[Ma-%]	78,77	53,34	62,95	50,7	55,6	66,9

Anhang 15: Experimentelle Messdaten der Versuchsanlage Klosterfelde mit Calciumnitrat-Lösung

Datum - Uhrzeit	T 1-1 [°C]	T 1-2 [°C]	T 1-3 [°C]	T 1-4 [°C]	T 1-5 [°C]	T 1-8 [°C]	T 1-9 [°C]	T 3-4 [°C]	T 2-1 [°C]
08.12.2010 12:24	68,96	68,96	68,97	68,86	69,05	164,16	60,40	68,72	69,55
08.12.2010 12:35	68,51	68,49	68,53	68,40	68,61	162,97	59,89	68,24	68,95
08.12.2010 12:46	68,33	68,33	68,35	68,25	68,38	162,16	59,65	68,07	68,75
08.12.2010 12:57	68,47	68,47	68,48	68,35	68,57	162,38	59,62	68,23	69,02
08.12.2010 13:07	68,78	68,79	68,79	68,68	68,86	162,45	59,88	68,53	69,11
08.12.2010 13:18	68,73	68,72	68,74	68,62	68,84	162,40	60,05	68,45	69,29
08.12.2010 13:29	68,75	68,75	68,76	68,65	68,84	162,54	60,28	68,49	69,21
08.12.2010 13:40	68,83	68,83	68,85	68,72	68,92	162,32	60,36	68,58	69,32
08.12.2010 13:51	68,69	68,69	68,69	68,59	68,79	162,01	60,38	68,45	69,19
08.12.2010 13:52	68,71	68,72	68,71	68,62	68,81	162,05	60,38	68,47	69,23
08.12.2010 14:03	68,95	68,95	68,95	68,85	69,03	162,14	60,51	68,71	69,51
08.12.2010 14:14	68,65	68,65	68,65	68,55	68,76	160,05	60,29	68,38	69,37
08.12.2010 14:15	68,61	68,60	68,61	68,51	68,72	159,88	60,26	68,35	69,34
08.12.2010 14:26	68,89	68,90	68,91	68,81	68,95	159,97	60,55	68,67	69,45

08.12.2010 14:37	68,98	68,98	68,99	68,89	69,07	160,60	60,67	68,75	69,47
08.12.2010 14:48	69,12	69,11	69,13	69,03	69,22	161,31	60,75	68,87	69,66
08.12.2010 14:59	69,10	69,09	69,11	68,99	69,19	161,57	60,38	68,82	69,64
08.12.2010 15:10	69,00	68,99	69,02	68,92	69,08	161,26	60,21	68,73	69,47
08.12.2010 15:21	68,97	68,96	68,97	68,86	69,08	161,09	60,05	68,70	69,48
08.12.2010 15:32	69,08	69,08	69,10	68,98	69,17	161,71	60,41	68,83	69,56
08.12.2010 15:43	68,58	68,58	68,58	68,48	68,67	161,37	60,03	68,34	68,60
08.12.2010 15:54	68,51	68,51	68,53	68,41	68,61	161,19	60,42	68,25	68,38
08.12.2010 16:05	68,47	68,45	68,48	68,38	68,55	161,48	60,90	68,24	68,39
08.12.2010 16:16	68,45	68,45	68,45	68,35	68,54	161,76	61,40	68,19	68,46
08.12.2010 16:17	68,45	68,45	68,45	68,35	68,54	161,77	61,44	68,19	68,46
08.12.2010 16:28	68,17	68,16	68,17	68,07	68,26	161,91	61,59	67,93	68,43
08.12.2010 16:39	67,84	67,85	67,84	67,75	67,91	161,28	61,44	67,61	68,01
08.12.2010 16:40	67,82	67,84	67,82	67,74	67,89	161,25	61,42	67,60	68,01
08.12.2010 16:51	68,14	68,14	68,15	68,06	68,19	161,45	61,89	67,93	68,30
08.12.2010 17:02	68,35	68,35	68,35	68,28	68,43	161,20	62,15	68,19	68,48
08.12.2010 17:13	68,80	68,79	68,80	68,72	68,88	161,98	62,54	68,60	69,17
08.12.2010 17:24	68,71	68,71	68,71	68,62	68,80	162,15	62,37	68,49	69,07
08.12.2010 17:35	68,65	68,65	68,66	68,56	68,74	162,24	62,16	68,46	68,97
08.12.2010 17:46	68,78	68,78	68,78	68,68	68,87	162,35	62,27	68,55	69,14
08.12.2010 17:57	68,59	68,59	68,59	68,49	68,67	161,96	62,31	68,35	68,95
08.12.2010 18:08	68,45	68,45	68,45	68,36	68,54	161,60	61,98	68,24	68,76
08.12.2010 18:19	68,58	68,58	68,58	68,50	68,65	161,45	62,04	68,37	68,73
08.12.2010 18:30	68,69	68,70	68,68	68,60	68,77	161,90	61,91	68,47	68,89
08.12.2010 18:41	68,96	68,96	68,96	68,87	69,03	162,89	62,09	68,76	69,24
08.12.2010 18:42	69,00	69,01	69,01	68,92	69,06	162,92	62,12	68,80	69,26
08.12.2010 18:53	68,82	68,82	68,82	68,72	68,92	162,66	61,85	68,57	69,12
08.12.2010 19:04	68,80	68,80	68,81	68,71	68,87	162,47	61,60	68,57	69,11
08.12.2010 19:05	68,81	68,81	68,82	68,72	68,88	162,49	61,59	68,58	69,12
08.12.2010 19:16	68,84	68,85	68,85	68,75	68,92	162,42	61,46	68,62	69,10
08.12.2010 19:27	68,71	68,71	68,72	68,63	68,79	162,24	61,37	68,49	69,01
08.12.2010 19:38	68,63	68,63	68,64	68,54	68,70	162,11	61,66	68,39	68,82
08.12.2010 19:49	68,99	68,98	68,98	68,92	69,06	162,74	61,84	68,80	69,24
08.12.2010 20:00	69,35	69,35	69,35	69,29	69,43	162,90	62,04	69,14	69,67
08.12.2010 20:11	69,25	69,25	69,24	69,16	69,34	162,60	61,83	69,01	69,62
08.12.2010 20:21	69,26	69,25	69,25	69,18	69,34	162,63	61,85	69,05	69,55
08.12.2010 20:32	69,16	69,15	69,15	69,09	69,25	162,45	61,68	68,95	69,54
08.12.2010 20:43	69,15	69,15	69,14	69,10	69,22	162,41	61,59	68,95	69,37
08.12.2010 20:54	69,20	69,21	69,20	69,13	69,26	162,50	61,68	69,00	69,51
08.12.2010 21:05	69,32	69,31	69,32	69,26	69,40	162,84	61,72	69,13	69,60

Anhang 16: Experimentelle Messdaten der Versuchsanlage Klosterfelde mit Calciumchlorid-Zinkchlorid-Lösung

Datum - Uhrzeit	T 1-7	T 1-5	T 1-8	T 1-9	T 2-1	T 3-4	FIR 3-1	T 3-2	T 3-3
	[°C]	[°C]	[°C]						
18.05.2011 09:00	68,2	67,4	161,9	59,1	67,8	67,3	0,2	65,2	66,1
18.05.2011 09:01	68,2	67,4	162	59,1	67,8	67,3	0,1	65,1	66,1
18.05.2011 09:02	68,2	67,3	161,9	59,1	67,8	67,3	0,1	65,1	66,1
18.05.2011 09:03	68,2	67,3	161,9	59,1	67,8	67,2	0,1	65	66
18.05.2011 09:04	68,2	67,3	162	59,1	67,8	67,2	0,2	64,9	66
18.05.2011 09:05	68,1	67,2	162	59	67,7	67,1	0,1	64,7	65,9
18.05.2011 09:06	68,1	67,2	162	59	67,7	67,1	0,1	64,6	65,8
18.05.2011 09:07	68	67,1	161,9	59	67,6	67	0,1	64,5	65,8
18.05.2011 09:08	67,9	67	161,9	58,8	67,5	66,9	0,2	64,4	65,7
18.05.2011 09:09	67,8	66,9	161,9	58,7	67,4	66,8	0,1	64,2	65,6
18.05.2011 09:10	67,8	66,8	161,9	58,6	67,4	66,7	0,1	64,1	65,4
18.05.2011 09:11	67,7	66,7	161,9	58,6	67,3	66,6	0,1	64	65,4
18.05.2011 09:12	67,6	66,6	161,8	58,6	67,2	66,5	0,2	63,9	65,3
18.05.2011 09:13	67,5	66,6	161,8	58,6	67,2	66,5	0,1	63,8	65,2
18.05.2011 09:14	67,4	66,5	161,7	58,5	67,1	66,4	0,1	63,8	65,1
18.05.2011 09:15	67,3	66,4	161,6	58,5	67	66,3	0,1	63,7	65
18.05.2011 09:16	67,3	66,3	161,6	58,4	66,9	66,2	0,1	63,7	65
18.05.2011 09:17	67,2	66,3	161,5	58,3	66,8	66,2	0,2	63,7	64,9
18.05.2011 09:18	67,1	66,2	161,5	58,1	66,7	66,1	0,1	63,7	64,8
18.05.2011 09:19	67,1	66,1	161,5	58	66,7	66,1	0,1	63,7	64,8
18.05.2011 09:20	67	66,1	161,5	58	66,6	66,1	0,1	63,7	64,8
18.05.2011 09:21	67	66,1	161,5	58,1	66,6	66	0,2	63,7	64,8
18.05.2011 09:22	67	66,1	161,4	58,1	66,6	66	0,1	63,7	64,8
18.05.2011 09:23	66,9	66	161,3	58	66,5	66	0,1	63,7	64,8
18.05.2011 09:24	66,9	66	161,3	58	66,5	66	0,1	63,7	64,7
18.05.2011 09:25	66,9	66	161,3	58	66,5	66	0,2	63,7	64,7
18.05.2011 09:26	66,9	66	161,4	58	66,5	66	0,1	63,7	64,7
18.05.2011 09:27	66,9	66	161,4	57,9	66,5	66	0,1	63,8	64,7
18.05.2011 09:28	66,9	66	161,4	57,9	66,5	66	0,1	63,8	64,8
18.05.2011 09:29	66,9	66,1	161,5	57,9	66,5	66	0,2	63,8	64,8
18.05.2011 09:30	66,9	66,1	161,6	57,9	66,5	66,1	0,1	63,8	64,8

Anhang 17: Stoffdatenberechnung für Calciumchlorid-Lösung

Für den gesamten Konzentrationsbereich stehen die Daten nach [CON09] zur Verfügung. Aus den Berechnungsvorschriften wurden von Conde Stoffwertpolynome programmiert, die in Kapitel 4 und 5 verwendet worden sind. Zur Vollständigkeit sei auf eine Arbeit von Pitzer hingewiesen, die sich ausführlich mit der Thermodynamik von Calciumchlorid in konzentrierten wässrigen Lösungen im Temperaturbereich von 323 bis 523 Kelvin beschäftigt [PIT94].

Wasserdampfpartialdruck $pd_{CaCl_2}(t, \xi)$ [kPa]

$$x = \frac{\xi}{100} \quad \text{Umrechnung von Massenprozent in Massenanteile}$$

$$T_{c_{H_2O}} = 374,12K \quad \text{kritische Temperatur von Wasser}$$

$$\vartheta = \frac{(t + 273,15)}{(T_{c_{H_2O}} + 273,15)} \quad \text{normierte Temperatur}$$

$$pi_0 = 0,31 \quad \text{Koeffizienten für Dampfdruckberechnung}$$

$$pi_1 = 3,698$$

$$pi_2 = 0,6$$

$$pi_3 = 0,231$$

$$pi_4 = 4,584$$

$$pi_5 = 0,49$$

$$pi_6 = 0,478$$

$$pi_7 = -5,2$$

$$pi_8 = -0,4$$

$$pi_9 = 0,018$$

$$a = 2 - \left[1 + \left(\frac{x}{pi_0} \right)^{pi_1} \right]^{pi_2}$$

$$B = \left[1 + \left(\frac{x}{pi_3} \right)^{pi_4} \right]^{pi_5} - 1$$

$$pi_{25} = 1 - \left(\frac{x^{-pi_7}}{x^{-pi_7} + pi_6^{-pi_7}} \right)^{-pi_8} \cdot \left[- (pi_9 \cdot e^{\frac{(x-0,1)^2}{0,005}}) \right]$$

$$f = a + (B \cdot \vartheta)$$

$$pd_{CaCl_2}(t, \xi) = pi_{25} \cdot f \cdot pd_{H_2O}(t)$$

spezifische Wärmekapazität $cp_{CaCl_2}(t, \xi)$ [kJ/kg]

$$x = \frac{\xi}{100} \quad \text{Umrechnung von Massenprozent in Massenanteile}$$

$$a = 1,63799 \quad \text{Konstanten}$$

$$b = -1,69002$$

$$c = 1,05124$$

$$f = 58,5225$$

$$g = -105,6343$$

$$h = 47,7948$$

$$T_{cp} = \frac{(t + 273,15)}{228} - 1$$

$$f_1 = a \cdot x + B \cdot x^2 + c \cdot x^3$$

$$f_2 = f \cdot T_{cp}^{0,02} + g \cdot T_{cp}^{0,04} + h \cdot T_{cp}^{0,06}$$

$$cp_{CaCl_2}(t, \xi) = cp_{H_2O}(t) \cdot (1 - (f_1 \cdot f_2))$$

Dichte $\rho_{CaCl_2}(t, \xi)$ [kg/m³]

$$x = \frac{\xi}{100}$$

Umrechnung von Massenprozent in Massenanteile

$$\rho_{00} = 1,0$$

Konstanten

$$\rho_{01} = 0,836014$$

$$\rho_{02} = -0,4363$$

$$\rho_{03} = 0,105642$$

$$A_1 = \rho_{00} + \rho_{01} \cdot \left(\frac{x}{1-x}\right)^1 + \rho_{02} \cdot \left(\frac{x}{1-x}\right)^2 + \rho_{03} \cdot \left(\frac{x}{1-x}\right)^3$$

$$\rho_{CaCl_2}(t, \xi) = \rho_{H_2O}(t) \cdot A_1$$

dynamische Viskosität $\eta_{CaCl_2}(t, \xi)$ [Pa·s]

$$x = \frac{\xi}{100}$$

Umrechnung von Massenprozent in Massenanteile

$$e_1 = -0,16931$$

Konstanten

$$e_2 = 0,81735$$

$$e_3 = 0,57423$$

$$e_4 = 0,39875$$

$$\zeta = \frac{x}{(1-x)^{0,6}}$$

$$\eta_{CaCl_2}(t, \xi) = \eta_{H_2O} \cdot e^{e_1 \cdot \zeta^{3,6} + e_2 \cdot \zeta + e_3 \cdot \frac{\zeta}{\vartheta} + e_4 \cdot \zeta^2}$$

Diffusionskoeffizient von Wasser in Calciumchlorid-Lösung $D_{FCaCl_2}(t, \xi)$ [m²/s]

$$x = \frac{\xi}{100}$$

Umrechnung von Massenprozent in Massenanteile

$$a = 0,11353 \cdot 10^{-16}$$

Konstanten

$$d_1 = 0,55$$

$$d_2 = -5,52$$

$$d_3 = -0,56$$

$$v_{cH_2O} = 0,057 \frac{m^3}{kmol}$$

kritisches Volumen von Wasser

$$R = 8314 \frac{N \cdot m}{kmol \cdot K}$$

universelle Gaskonstante

$$V_{H_2O} = (3,79917 \cdot 10^{-9} \cdot t^2 + 6,82219 \cdot 10^{-8} \cdot t + 9,99138 \cdot 10^{-4}) \cdot M_{H_2O}$$

Flüssigvolumen Wasser in [m³/kmol]

$$D_0 = \frac{a \cdot v_{cH_2O}^{\frac{2}{3}} \cdot R \cdot (273,15 + t)}{\eta_{H_2O} \cdot V_{H_2O}}$$

$$D_{FCaCl_2}(t, \xi) = D_0 \cdot \left[1 - \left(\frac{1 + x^{\frac{1}{2}}}{d1} \right)^{d_2} \right]^{d_3}$$

Oberflächenspannung von Calciumchlorid-Lösung $\sigma_{CaCl_2}(t, \xi)$ [N/m]

$$x = \frac{\xi}{100}$$

Umrechnung von Massenprozent in Massenanteile

$$s_0 = 0,2358$$

Konstanten

$$s_1 = 2,33067$$

$$s_2 = -10,78779$$

$$s_3 = 13,56611$$

$$s_4 = 1,95017$$

$$s_5 = -1,7799$$

$$\sigma_{CaCl_2}(t, \xi) = \sigma_{H_2O} \cdot (1 + s_1 \cdot x + s_2 \cdot x \cdot \vartheta + s_3 \cdot x \cdot \vartheta^2 + s_4 \cdot x^2 + s_5 \cdot x^3)$$

Anhang 18: Stoffdatenberechnung für Zinkchlorid-Lösung

Die Werte zur Berechnung der Stoffwerte wurden aus diversen Quellen entnommen [TIM60, VTB81, MEA45, HEL64, KOL05]. Daraus sind Stoffwertpolynome für die Gemischlösung erstellt worden.

Wasserdampfpartialdruck $pd_{ZnCl_2}(t, \xi)$ [kPa] gültig für $\xi > 55$ Ma-%

$$b = -5204,0$$

$$a = -377,86 \cdot \xi^3 + 10066,74 \cdot \xi^2 - 352642,72 \cdot \xi + 115453502,02$$

$$pd_{ZnCl_2}(t, \xi) = a \cdot e^{\frac{b}{t+273,15}}$$

spezifische Wärmekapazität $cp_{ZnCl_2}(t, \xi)$ [kJ/kg]

$$cp_{ZnCl_2}(t, \xi) = -0,0354 \cdot \xi + 4,182$$

Dichte $\rho_{ZnCl_2}(t, \xi)$ [kg/m³]

$$A_1 = 5 \cdot 10^{-9} \cdot t^3 + 8,261 \cdot 10^{-7} \cdot t^2 - 3,57061 \cdot 10^{-5} \cdot t + 1,414 \cdot 10^{-3}$$

$$B_1 = 2,776 \cdot 10^{-7} \cdot t^3 - 4,447478 \cdot 10^{-5} \cdot t^2 + 2,0624814 \cdot 10^{-3} \cdot t - 3,55594465 \cdot 10^{-2}$$

$$C_1 = 1,765 \cdot 10^{-4} \cdot t^2 - 3,81693 \cdot 10^{-2} \cdot t + 9,8360539$$

$$\rho_{ZnCl_2}(t, \xi) = A_1 \cdot \xi^3 + B_1 \cdot \xi^2 + C_1 \cdot \xi + \rho_{H_2O}(t)$$

dynamische Viskosität $\eta_{ZnCl_2}(t, \xi)$ [Pa·s] gültig für $\xi < 52Ma\%$

$$\eta_{ZnCl_2}(t, \xi) = 3,533 \cdot 10^{-8} \cdot \xi^3 + 1,4114 \cdot 10^{-6} \cdot \xi^2 - 4,208101 \cdot 10^{-5} \cdot \xi + 8,5707155 \cdot 10^{-4}$$

dynamische Viskosität $\eta_{ZnCl_2}(t, \xi)$ [Pa·s] gültig für $\xi > 52Ma\%$

$$\eta_{ZnCl_2}(t, \xi) = 3,52132 \cdot 10^{-6} \cdot e^{(0,13763327816 \cdot \xi)}$$

Anhang 19: Stoffdatenberechnung für Calciumchlorid-Zinkchlorid-Lösung

Wasserdampfpartialdruck $pd_{ZnCl_2-CaCl_2}(t, \xi)$ [kPa]

$$v = \frac{\xi_{CaCl_2}}{\xi_{ZnCl_2}}$$

Massenverhältnis

$$x_{CaCl_2} = \frac{M_{H_2O}}{M_{CaCl_2}} \cdot \frac{\xi_{CaCl_2}}{(1 - \xi_{CaCl_2}) \cdot \left(1 + \frac{1}{v - \frac{M_{H_2O}}{M_{CaCl_2}} - \frac{M_{H_2O}}{M_{ZnCl_2}} \cdot \frac{1}{v}} \right)}$$

Massenanteil Calciumchlorid

$$M_M = x_{CaCl_2} \cdot M_{CaCl_2} + x_{CaCl_2} \cdot \frac{M_{CaCl_2}}{v} + \left(1 - x_{CaCl_2} \cdot \frac{M_{CaCl_2}}{M_{ZnCl_2}} \cdot M_{H_2O} \right) \text{ mittlere Molare Masse}$$

$$x_{ZnCl_2} = \xi_{ZnCl_2} \cdot \frac{M_M}{M_{ZnCl_2}}$$

Massenanteil Zinkchlorid

$$x_{ZnCl2neu} = \frac{x_{ZnCl2}}{1 - x_{CaCl2}}$$

$$x_{CaCl2neu} = \frac{x_{CaCl2}}{1 - x_{ZnCl2}}$$

$$x_{H2O_CaCl2} = \frac{x_{H2O}}{(1 - x_{ZnCl2})}$$

$$\xi_{ZnCl2neu} = \frac{x_{ZnCl2}}{M_M} \cdot M_{ZnCl2}$$

$$\xi_{CaCl2neu} = \frac{x_{CaCl2-neu}}{M_M} \cdot M_{CaCl2}$$

$$pd_{CaCl2neu} = pd_{CaCl2}(t, \xi_{CaCl2neu})$$

$$pd_{ZnCl2neu} = pd_{ZnCl2}(t, \xi_{ZnCl2neu})$$

$$pd_{CaCl2-ZnCl2} = pd_{H2O}(t) - [(pd_{H2O}(t) - pd_{CaCl2neu}) + (pd_{H2O}(t) - pd_{ZnCl2neu})]$$

Dichte $\rho_{CaCl2-ZnCl2}(t, \xi)$ [kg/m³]

$$x_{H2O} = 1 - \frac{\xi_{CaCl2}}{100} - \frac{\xi_{ZnCl2}}{100}$$

$$\rho_{ZnCl2} = \rho_{ZnCl2}(t, \xi_{ZnCl2})$$

$$\rho_{CaCl2} = \rho_{CaCl2}(t, \xi_{CaCl2})$$

$$\rho_M = \frac{\xi_{CaCl2}}{100} \cdot 2160 + \frac{\xi_{ZnCl2}}{100} \cdot 2910 + \frac{\xi_{H2O}}{100} \cdot 1000 \quad \text{bei 25 °C ohne Exzessgrößen}$$

$$\rho_{CaCl2-ZnCl2} = \rho_{ZnCl2} + \rho_{CaCl2} - \rho_{H2O}(t) \quad \text{Näherungsweise für alle Temperaturen gültig}$$

spezifische Wärmekapazität $cp_{ZnCl2}(t, \xi)$ [kJ/kg]

$$cp_{CaCl2} = cp_{CaCl2}(t, \xi_{CaCl2neu})$$

$$cp_{ZnCl2} = cp_{ZnCl2}(t, \xi_{ZnCl2neu})$$

$$cp_M = \frac{\xi_{CaCl2}}{100} \cdot 0,67 + \frac{\xi_{ZnCl2}}{100} \cdot 0,642 + \frac{\xi_{H2O}}{100} \cdot 4,18 \quad \text{bei 20 °C ohne Exzessgrößen}$$

$$x_{ZnCl2-neu} = \frac{\xi_{ZnCl2}}{100} \cdot \frac{1}{(1 - x_{H2O})}$$

$$x_{CaCl2-neu} = \frac{\xi_{CaCl2}}{100} \cdot \frac{1}{(1 - x_{H2O})}$$

$$cp_{CaCl2-ZnCl2} = x_{ZnCl2-neu} \cdot cp_{ZnCl2}(t, \xi_{ZnCl2}) + x_{CaCl2-neu} \cdot cp_{CaCl2}(t, \xi_{CaCl2})$$

Anhang 20: Stoffdaten der verschiedenen Arbeitslösungen sowie von Rauchgas für die Berechnung des Stoff- und Wärmetransports

	Ca(NO ₃) ₂	CaCl ₂ [CON09]	CaCl ₂ -ZnCl ₂	Rauchgas [KRE06]
ξ [Ma-%]	66,89	49,44	44,19 – 10,71	50,52 [g/kg tr.Luft]
cp [kJ/kg]	2,161 [OAK00,STE06]	2,385	2,520	1,056
ρ [kg/m ³]	1676,59 [STE06]	1468,04	1411,09	0,774
η [Pas]	0,014 [STE06]	0,009	0,015	2,19·10 ⁻⁵
σ [N/m]	0,09 [ÖHO38]	0,095	0,099	

Anhang 21: Berechnung des Wärmeübergangskoeffizienten

$$Re = \frac{v_{RG} \cdot d_{\text{Füllkörper}}}{\nu_{RG}}$$

$$Re = 783,97$$

$$Pr = \frac{\nu_{RG}}{a_{RG}}$$

$$Pr = 0,717$$

$$Nu_{K, \text{lam}} = 0,664 \cdot Re^{\frac{1}{2}} \cdot Pr^{\frac{1}{3}}$$

$$Nu_{K, \text{tur}} = \frac{0,037 \cdot Re^{0,8} \cdot Pr}{1 + 2,443 \cdot Re^{-0,1} \cdot \left(Pr^{\frac{1}{3}} - 1\right)}$$

$$Nu_K = 2 + \sqrt{Nu_{K, \text{lam}}^2 + Nu_{K, \text{tur}}^2}$$

$$Nu = f_a \cdot Nu_K$$

$$Nu = 1,6 \cdot 19,72$$

$$Nu = 31,552$$

$$\alpha = \frac{Nu \cdot \lambda_{RG}}{d_{\text{Füllkörper}}}$$

$$\alpha = 40,62 \frac{W}{m^2 K}$$

Gültigkeitsbereich $0,7 < Pr < 600$ und $1 < Re < 10^6$.

Anhang 22: Ergebnisse der Stoff-Wärmetransport-Simulation für Calciumnitratlösung

H	dQ	T _{Lsg}	T _{RG}	N _{H2O}	ζ _{Lsg}	x _{RG}	p _{Lsg.}	p _{RG}
[m]	[kW]	[°C]	[°C]	[mol/s]	[Ma-%]	[g/kg]	[mbar]	[mbar]
0	7,039278E-07	66,30000000	66,30000000	-9,19E-06	66,8902	50,630	75,17	75,26
0,1	1,5242E-06	66,30028342	66,30031331	-1,00E-05	66,8902	50,637	75,17	75,27
0,2	1,66485E-06	66,30059317	66,30062582	-1,10E-05	66,8902	50,645	75,17	75,28
0,3	1,81937E-06	66,30093148	66,30096716	-1,20E-05	66,8901	50,653	75,17	75,29
0,4	1,99392E-06	66,30130096	66,30134004	-1,31E-05	66,8901	50,662	75,17	75,3
0,5	2,22164E-06	66,30170451	66,3017479	-1,43E-05	66,8901	50,672	75,18	75,32
0,6	2,7075E-06	66,30214531	66,30219724	-1,56E-05	66,8901	50,683	75,18	75,33
0,7	4,75475E-06	66,30262711	66,30271288	-1,70E-05	66,8900	50,694	75,18	75,35
0,8	1,66888E-05	66,3031558	66,30343521	-1,86E-05	66,8900	50,707	75,18	75,37
0,9	9,17367E-05	66,30374906	66,30524193	-2,03E-05	66,8900	50,721	75,18	75,39
1	0,00057023	66,30449838	66,31372339	-2,21E-05	66,8899	50,737	75,19	75,41
1,1	0,00362821	66,30596508	66,36460011	-2,39E-05	66,8899	50,753	75,19	75,43
1,2	0,023178208	66,31171234	66,68622864	-2,40E-05	66,8898	50,771	75,22	75,45
1,3	0,148136904	66,34449091	68,73818874	-1,34E-05	66,8898	50,787	75,34	75,48
1,4	0,944873167	66,54955661	81,82644135	6,76E-05	66,8898	50,782	76,14	75,47
1,42	1,367319174	66,65833309	88,77384035	1,12E-04	66,8898	50,772	76,56	75,45
1,44	1,976891548	66,8156959	98,81045057	1,77E-04	66,8899	50,755	77,18	75,43
1,46	2,854063413	67,04321681	113,2819291	2,71E-04	66,8899	50,730	78,08	75,4
1,48	4,110336209	67,37182767	134,0797644	4,10E-04	66,8900	50,690	79,4	75,34
1,5		67,84557293	163,8		66,8902	50,630	81,34	75,26

Anhang 23: Ergebnisse der Stoff-Wärmetransport-Simulation für Calciumchloridlösung

H	dQ	T _{Lsg}	T _{RG}	N _{H2O}	ζ _{LsgCaCl2}	ζ _{LsgZnCl2}	X _{RG}	p _{Lsg.}	p _{RG}
[m]	[kW]	[°C]	[°C]	[mol/s]	[Ma-%]	[Ma-%]	[g/kg]	[mbar]	[mbar]
0	4,56E-12	66,3	66,3	-9,513E-06	49,433	50,521	50,631	75,037	75,11
0,1	1,66E-06	66,3	66,3	-1,066E-05	49,433	50,528	50,634	75,038	75,12
0,2	1,86E-06	66,3	66,3	-1,194E-05	49,433	50,536	50,636	75,039	75,131
0,3	2,09E-06	66,3	66,3	-1,338E-05	49,433	50,545	50,639	75,041	75,144
0,4	2,34E-06	66,3	66,3	-1,499E-05	49,433	50,556	50,643	75,043	75,158
0,5	2,66E-06	66,3	66,3	-1,679E-05	49,433	50,567	50,646	75,045	75,173
0,6	3,21E-06	66,3	66,3	-1,881E-05	49,433	50,580	50,651	75,047	75,191
0,7	5,05E-06	66,3	66,3	-2,107E-05	49,432	50,594	50,655	75,049	75,211
0,8	1,50E-05	66,3	66,3	-2,360E-05	49,432	50,610	50,66	75,052	75,233
0,9	7,64E-05	66,3	66,31	-2,643E-05	49,432	50,628	50,665	75,055	75,258
1	4,67E-04	66,31	66,31	-2,955E-05	49,432	50,649	50,671	75,059	75,286
1,1	2,96E-03	66,31	66,37	-3,269E-05	49,432	50,671	50,678	75,066	75,317
1,2	1,89E-02	66,31	66,69	-3,402E-05	49,432	50,696	50,685	75,089	75,35
1,3	1,21E-01	66,35	68,74	-2,141E-05	49,432	50,719	50,693	75,217	75,382
1,4	7,72E-01	66,56	81,83	8,326E-05	49,432	50,715	50,697	76,016	75,377
1,42	1,12E+00	66,67	88,78	1,409E-04	49,432	50,703	50,695	76,442	75,36
1,44	1,62E+00	66,84	98,82	2,253E-04	49,432	50,682	50,691	77,062	75,332
1,46	2,34E+00	67,07	113,3	3,489E-04	49,432	50,649	50,681	77,965	75,286
1,48	3,37E+00	67,41	134,1	5,300E-04	49,432	50,598	50,663	79,286	75,216
1,5		67,9	163,8		49,433	50,521	50,63	81,223	75,11

Anhang 24: Ergebnisse der Stoff-Wärmetransport-Simulation für Calciumchlorid-Zinkchloridlösung

H	dQ	T_{Lsg}	T_{RG}	N_{H2O}	ζ_{LsgCaCl2}	ζ_{LsgZnCl2}	X_{RG}	p_{Lsg.}	p_{RG}
[m]	[kW]	[°C]	[°C]	[mol/s]	[Ma-%]	[Ma-%]	[g/kg]	[mbar]	[mbar]
0	4,41E-12	66,300	66,300	-3,463E-06	44,190	10,710	51,212	76,029	76,06
0,1	5,67E-07	66,300	66,300	-3,821E-06	44,190	10,710	51,215	76,03	76,063
0,2	6,25E-07	66,300	66,300	-4,215E-06	44,190	10,710	51,218	76,03	76,067
0,3	6,90E-07	66,300	66,300	-4,650E-06	44,190	10,710	51,221	76,031	76,072
0,4	7,61E-07	66,300	66,301	-5,130E-06	44,190	10,710	51,225	76,031	76,077
0,5	8,40E-07	66,301	66,301	-5,659E-06	44,190	10,710	51,228	76,032	76,082
0,6	9,26E-07	66,301	66,301	-6,243E-06	44,190	10,710	51,233	76,033	76,088
0,7	1,02E-06	66,301	66,301	-6,887E-06	44,190	10,710	51,237	76,034	76,094
0,8	1,15E-06	66,301	66,301	-7,598E-06	44,190	10,710	51,243	76,034	76,102
0,9	1,53E-06	66,301	66,301	-8,382E-06	44,190	10,710	51,248	76,035	76,109
1	6,04E-06	66,302	66,302	-9,246E-06	44,190	10,710	51,255	76,037	76,118
1,1	7,63E-05	66,302	66,304	-1,019E-05	44,190	10,710	51,262	76,038	76,128
1,2	1,20E-03	66,303	66,326	-1,115E-05	44,190	10,710	51,27	76,04	76,138
1,3	1,92E-02	66,306	66,687	-1,073E-05	44,190	10,710	51,278	76,055	76,15
1,4	3,08E-01	66,361	72,464	1,333E-05	44,190	10,710	51,282	76,274	76,156
1,42	5,36E-01	66,404	77,029	3,315E-05	44,190	10,710	51,28	76,446	76,153
1,44	9,33E-01	66,478	84,971	6,793E-05	44,190	10,710	51,276	76,747	76,147
1,46	1,62E+00	66,608	98,768	1,289E-04	44,190	10,710	51,266	77,272	76,133
1,48	2,82E+00	66,834	122,666	2,361E-04	44,190	10,710	51,247	78,193	76,107
1,5		67,225	163,800		44,190	10,710	51,212	79,814	76,06

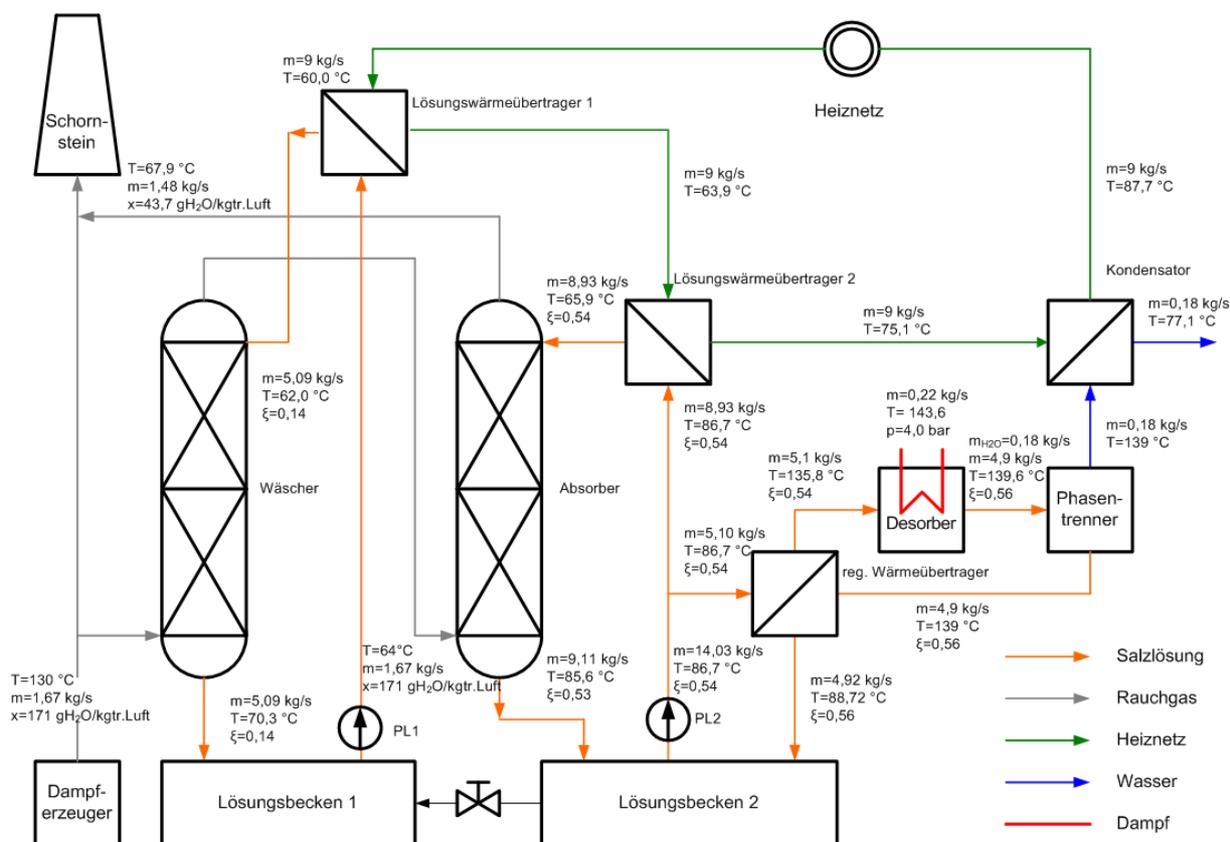
Anhang 25: Betriebswirtschaftliche Kenngrößen

interner Zinssatz: 8 % / a

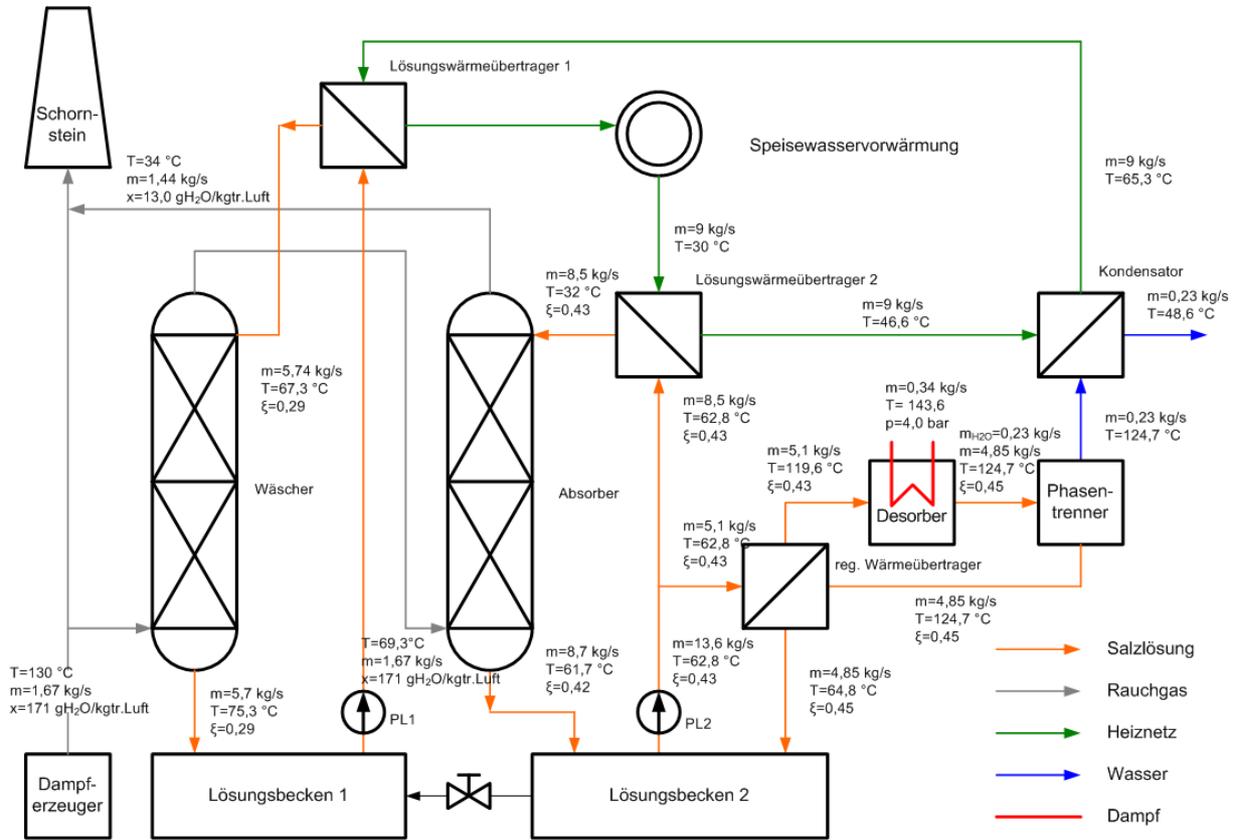
Nutzungsdauer der Anlage: 20 a

Annuitätsfaktor a errechnet sich aus folgender Gleichung $a = \frac{(1+i)^n \cdot i}{(1+i)^n - 1}$

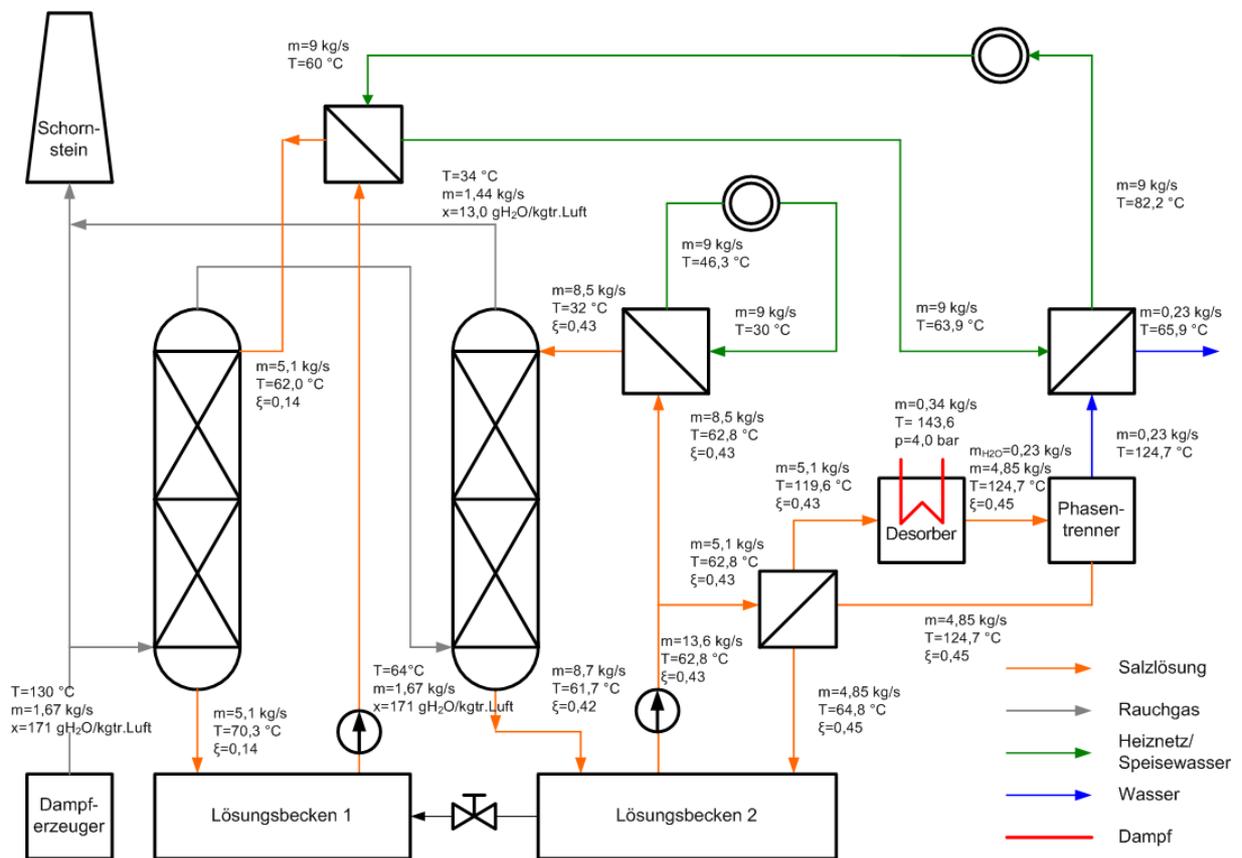
Anhang 26: Ergebnisse der Massen- und Energiebilanz für den Einsatzfall Heiznetzrücklaufwasservorwärmung bei Entnahme-Kondensations- und Gegendruckbetrieb



Anhang 27: Ergebnisse der Massen- und Energiebilanz für den Einsatzfall Speisewasservorwärmung bei Entnahme-Kondensationsbetrieb



Anhang 28: Ergebnisse der Massen- und Energiebilanz für den Einsatzfall gekoppelte Vorwärmung von Speise- und Heiznetzrücklaufwasser bei Entnahme-Kondensationsbetrieb



Anhang 29: Wärmeleistungen, mittlere logarithmische Temperaturdifferenzen und Flächen der Wärmeübertrager für den Einsatzfall Heiznetzrücklauferwärmung bei Entnahme-Kondensations- und Gegendruckbetrieb

	ΔT_M [K]	Q [kW]	A [m ²]
LWÜ 1	3,66	137,55	81,35
LWÜ 2	4,37	289,47	143,64
RWÜ	2,91	481,69	358,30
Desober	5,79	320,80	72,06
Kondensator	17,13	305,99	23,23

Anhang 30: Wärmeleistungen, mittlere logarithmische Temperaturdifferenzen und Flächen der Wärmeübertrager für den Einsatzfall Speisewasservorwärmung bei Entnahme-Kondensationsbetrieb

	ΔT_M [K]	Q [kW]	A [m ²]
LWÜ 1	2,18	135,70	134,98
LWÜ 2	7,48	662,23	191,79
RWÜ	3,31	768,90	503,93
Desober	21,34	717,39	43,70
Kondensator	16,92	704,82	54,16

Anhang 31: Wärmeleistungen, mittlere logarithmische Temperaturdifferenzen und Flächen der Wärmeübertrager für den Einsatzfall gekoppelte Vorwärmung von Speise- und Heiznetzrücklaufwasser bei Entnahme-Kondensationsbetrieb

	ΔT_M [K]	Q [kW]	A [m ²]
LWÜ 1	2,38	147,66	134,23
LWÜ 2	12,68	633,36	108,25
RWÜ	3,31	768,84	503,90
Desober	21,34	717,38	43,70
Kondensator	30,50	684,59	29,18

Lebenslauf

Persönliches

geboren am 14. Oktober 1979 in Leipzig
verheiratet, 1 Kind

Schul- und Berufsausbildung

Sept. 1986-Juni 1991 Rosa-Luxemburg Oberschule, Leipzig

Sept. 1991-Juli 1998 König Albert Gymnasium, Leipzig

Abschluss: Allgemeine Hochschulreife

Hochschulbildung

Okt. 1999 - Jun. 2006 Studium der Verfahrenstechnik an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
Fachbereich Ingenieurwissenschaften

Abschluss: Diplom - Ingenieur für Verfahrenstechnik

Projektarbeit am Institut für Thermische Verfahrenstechnik zum Thema: „Vergleichende Untersuchungen in einem Vibrations- und Pulsationsextraktor DN 100“

Sept. 2004 -Jan. 2005 Forschungssemester an der Universität La Sapienza, Rom, Italien zum Thema „Kristallisation“

Diplomarbeit am Institut für Energietechnik zum Thema: „Exergetische und technologische Untersuchungen zur Kälteerzeugung mit Hilfe von neuen Stoffsystemen in einer Absorptionskälteanlage“

Beruflicher Werdegang

Sept. 1998 - Okt. 1999 Zivildienst

Seit Okt. 1999	Studium der Verfahrenstechnik an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
März 2000 – April 2000	Praktikum am Institut für Troposphärenforschung
März 2004 - Juni 2004	Praktikum bei GalvanoTechnik Leipzig GmbH Abteilung Umwelttechnik
Juli 2006 - November 2011	Doktorand bei Vattenfall Europe Berlin AG & Co. KG Wärme Berlin - Vertrieb / Netz - Betrieb
Seit Dezember 2011	Technischer Mitarbeiter bei der FHW Neukölln AG

Veröffentlichungen

2007	Bachmann, T.; Heuer, A.; Fellmann, W.; <i>„Hochtemperaturbrennwerttechnik – Effizienzsteigerung bis zu 30 %“</i> , Poster auf dem 12. Kraftwerkstechnisches Kolloquium 2007 , Dresden
2009	Bachmann, T.; <i>„Hochtemperaturbrennwertnutzung im HKW Buch – Möglichkeiten zur Kopplung mit dem DREGID Prozess“</i> , 2009 , Vortrag an der TU Dresden
2010	Bachmann, T.; <i>„Hochtemperaturbrennwerttechnik – ökonomische und ökologische Bilanz von Klimaschutzprojekten“</i> Vortrag Berliner Energietage 2010 , Berlin
2011	Bachmann, T.; Fellmann, W.; Hebecker, D.; <i>„Rückgewinnung von Abwärme aus Biomasse-Rauchgasen mit Hilfe eines offenen Sorptionsprozesses“</i> , Euro Heat&Power 2011 , 40 (9), 28-34