

Zeitschrift: Schweizerische Bauzeitung
Herausgeber: Verlags-AG der akademischen technischen Vereine
Band: 81 (1963)
Heft: 5

Artikel: Möglichkeiten der Kältespeicherung
Autor: Hirschberg, H.G.
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-66706>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. [Voir Informations légales.](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. [See Legal notice.](#)

Download PDF: 14.03.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

Möglichkeiten der Kältespeicherung

DK 621.56

Von Dr.-Ing. H. G. Hirschberg, Winterthur¹⁾

1. Gesichtspunkte für die Speicherung von Kälte

Bei den meisten Kälteverbrauchern unterliegt der Kältebedarf zeitlichen Aenderungen. Soweit es sich um langperiodische Schwankungen handelt, muss die Leistung der Kälteanlage durch entsprechende Regeleinrichtungen dem Bedarf angepasst werden. Häufig sind diesen langsam verlaufenden Bedarfsänderungen Lastspitzen von kurzer Dauer überlagert. Beispiele hierfür liefern vor allem Gefriereinrichtungen, aber auch zahlreiche andere kälteverbrauchende Anlagen der Lebensmittel- und der Verfahrenstechnik. Will man diese Bedarfsspitzen ohne die Speicherung von Kälteenergie decken, so muss die Kältemaschine für den auftretenden Höchstbedarf bemessen werden.

Ältere Kälteanlagen weisen dank ihrer schweren Bauweise eine gewisse Speicherkapazität auf. Die neuere Entwicklung zielt auf leichte Konstruktionen mit kleinen Wärmeübertragungsapparaten und geringen Kältemittelfüllungen ab, wobei gleichzeitig in den meisten Fällen auf die Einschaltung eines Kälteleiters zwischen Verdampfer und Verbraucher verzichtet wird. Die neuen Anlagen sind somit gegen kurzzeitige Lastschwankungen empfindlicher geworden. Gleichzeitig sind die Anforderungen an die Regelgenauigkeit zum Teil stark gestiegen, so dass sich der Konstrukteur nicht selten vor die Frage stellt, ob die zumeist mit Ein-Aus-Regelung oder grober Stufenregelung ausgestattete Kälteanlage nicht durch Einschalten eines Speichers elastischer gemacht werden soll. Daneben sprechen zuweilen auch andere Gesichtspunkte für den Einsatz von Kältespeichern. So bietet er die Möglichkeit, die Energiebedarfskurve eines Betriebes durch Verringerung der Stromentnahme während der Spitzenzeiten zu glätten und vorhandenen billigen Nachtstrom auszunützen. Bei luftgekühlten Kälteanlagen kann es vorteilhaft sein, Kälte in Zeiten günstigster Aussenbedingungen zu erzeugen und während den Zeiten hoher Aussentemperaturen einzusetzen. Dabei kann der Speicher gleichzeitig eine wertvolle Kältereserve für einen unvorhergesehenen Ausfall der Maschinenanlage darstellen. Dass die Kältespeicherung in der Transportkühlung eine wichtige Rolle spielt, bedarf keiner besonderen Betonung.

Neben technischen Problemen spielen bei der Speicherung wirtschaftliche Gesichtspunkte eine bedeutende Rolle. Gerade sie sowie die prozesstechnischen Fragen sind jedoch so unterschiedlich gelagert, dass sie einer allgemeinen Behandlung kaum zugänglich sind. Die folgenden Betrachtungen beschränken sich daher auf die kältetechnischen Gesichtspunkte dieses Problemkreises.

2. Der Wirkungsgrad von Speichern und die spezifischen Speicherkapazitäten

Beim Speichern von Energie muss, ebenso wie beispielsweise beim Einlagern von Waren, mit einem zusätzlichen Arbeitsaufwand und mit gewissen Verlusten gerechnet werden. Für den Fall der Kältespeicherung bedeutet dies, dass man je kcal Speicherkälte Q_s mit einem gegenüber direkter Kälteleistung um den Betrag ΔN erhöhten Energieverbrauch $N + \Delta N$ rechnen muss. Die während der Lagerzeit entstehenden Verluste vermindern die Speichermenge um den Betrag ΔQ_s . Die spezifische Kälteleistung K des Speicherprozesses ist daher

$$K_s = \frac{Q_s - \Delta Q_s}{N + \Delta N}$$

¹⁾ Vortrag, gehalten am Kolloquium des Schweizerischen Vereins für Kältetechnik vom 23. Okt. 1962 im Maschinenlaboratorium der ETH

Bringt man sie ins Verhältnis zur spezifischen Kälteleistung $K = Q/N$ des Prozesses ohne Speicherung, so erhält man den Speicherwirkungsgrad η_s . Bezieht man sie auf die spezifische Kälteleistung K_c des verlustfreien Prozesses, so erhält man den Gütegrad η der Speicherung. Die beiden Wirkungsgrade sind durch die Gleichungen definiert:

$$\eta_s = K_s / K \quad \eta = K_s / K_c$$

Von gleicher Bedeutung wie die energetische Seite der Speicherung sind meistens auch Gewicht und Raumbedarf der Speicher. Hiefür lassen sich entsprechende Gleichungen aufstellen. Bezeichnen q_{sm} die Speicherkapazität je Mengeneinheit G_s des Speicherstoffes q_{sv} , so erhält man die Speicherkapazität je Raumeinheit V_s des Speicherstoffes

$$q_{sm} = \frac{Q_s - \Delta Q_s}{G_s} \quad \text{und} \quad q_{sv} = \frac{Q_s - \Delta Q_s}{V_s}$$

Die Kälteverluste ΔQ_s während der Speicherung hängen stark von äusseren Gegebenheiten ab. Es erscheint daher zweckmässig, sie bei einer vergleichenden Untersuchung der verschiedenen Speicherverfahren nicht zu berücksichtigen. Im folgenden wird daher $\Delta Q_s = 0$ gesetzt.

3. Systematik der Speicherverfahren

Ebenso, wie man mechanische Energie direkt — zum Beispiel in Form einer rotierenden Masse — oder in potentieller Form — etwa in Form einer gespannten Uhrwerksfeder — speichern kann, gibt es auch für die Speicherung von Kälte zwei grundsätzlich verschiedene Wege. Man kann einerseits einem Speicherkörper Wärme entziehen, die Kälte also in bereits erzeugter Form ansammeln, und man kann andererseits einem Stoffsystem die Fähigkeit verleihen, Kälte zu erzeugen, wobei das System während der Lagerung durchaus Umgebungstemperatur haben kann. Es sei demnach unterschieden zwischen kalten Speichern, bei denen der Behälter eine Temperatur unterhalb der Umgebungstemperatur hat, und warmen Speichern, in denen die Fähigkeit, Kälte zu erzeugen, aufgespeichert wird. Hierher gehören alle chemischen und physikalisch-chemischen Verfahren.

a) Kalte Speicher

Die Kälte kann in einem Speicherstoff in fühlbarer und in latenter Form enthalten sein. Je nachdem, welche Form überwiegt, werde zwischen c -Speichern (mit c als Symbol für die spezifische Wärme) und r -Speichern (mit r als Symbol für latente Wärme) unterschieden. Den c -Speicher findet man in Kaltwasser- und Kältsoleanlagen in Form von grossen Behältern. Bei grossen Füllmengen kann auch das Kältemittel selbst Speicherfunktionen übernehmen. Während der Speicherung senkt sich die mittlere Temperatur des Speicherstoffes um die Differenz Δt . Entsprechend geht auch die Verdampfungstemperatur von t_0 auf $t_0 - \Delta t$ zurück. Die Kälte wird also bei gleitender Temperatur erzeugt, und die spezifische Kälteleistung berechnet sich aus

$$\frac{1}{K_s} = \frac{1}{\Delta t} \int_{t_0 - \Delta t}^{t_0} \frac{dt_0}{K(t_0)}$$

wobei $K(t_0)$ die Abhängigkeit zwischen der spezifischen Kälteleistung der Maschine und der Verdampfungstemperatur darstellt. Dabei ist vorausgesetzt, dass die spezifische Wärme

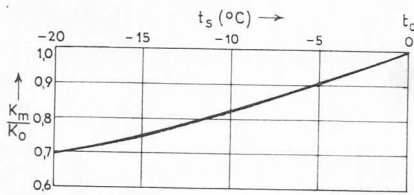


Bild 1. Speicherwirkungsgrad eines Kaltsolespeichers in Abhängigkeit von der Endtemperatur t_s für $V = 100 \text{ m}^3/\text{h}$, $t = +30^\circ\text{C}$; $\varepsilon_0 = 4\%$; $\eta_m = 0,85$ und NH_3 als Kältemittel (nach DKV-Arbeitsblatt 3-01)

des Speicherstoffes konstant sei. Den entsprechenden Wert für den verlustlosen Prozess erhält man aus

$$K_o = \frac{\Delta t / \ln \left[\frac{T_o}{T_o - \Delta t} \right]}{T - \Delta t / \ln \left[\frac{T_o}{T_o - \Delta t} \right]} \cdot 860 \approx \frac{T_o - \Delta t / 2}{T - (T_o - \Delta t / 2)} \cdot 860$$

In Bild 1 ist der Speicherwirkungsgrad η_s für einen Kaltsole-Speicher über der Endtemperatur t_s für eine Ausgangstemperatur von $t_0 = 0^\circ$ aufgetragen. Der Speicherung wurde das DKV-Arbeitsblatt 3-01 [1] zugrundegelegt. Die obere Bezugstemperatur ist $t = +30^\circ\text{C}$. Je $^\circ\text{C}$ Abkühlung muss man demnach mit einem Mehraufwand an Antriebsenergie von 15 bis 20 % rechnen.

Die spezifischen Speicherkapazitäten

$$q_{sm} / \Delta t = c_p \quad \text{und} \quad q_{sv} / \Delta t = \gamma c_p$$

je $^\circ\text{C}$ Abkühlung sind in Tabelle 1 für einige Stoffe zusammengestellt. Sie veranschaulichen die bekannte Tatsache, dass die Speicherung in Form fühlbarer Wärme zu sehr schweren und voluminösen Vorratsbehältern führt.

Latente Wärme kann zur Kältespeicherung vor allem in Form von Schmelz-, Sublimations- oder Verdampfungswärme eingesetzt werden. Die Anwendungsmöglichkeiten sind recht vielfältig. Es seien zunächst zwei Fälle unterschieden: Die Speicherung innerhalb der Anlage selbst und jene zur Verwendung ausserhalb derselben, z. B. für die Transportkühlung.

Zur ersten Gruppe gehören vor allem die Eisspeicher für Wassereis oder eutektisches Eis, bei denen der Speicherstoff auf die Kühlfläche aufgefroren wird. Diese im Prinzip recht einfache Art hat einige Nachteile. Zunächst kann grundsätzlich nur ein Teil des freien Raumes zwischen den Kühlflächen zur Eisspeicherung ausgenutzt werden, da das Kühlsystem nicht zufrieren darf. Man kann mit einem Raumanteil des Eises von etwa 30 % rechnen. Durch den entstehenden Eismantel nimmt die Wärmedurchgangszahl des Verdampfers beträchtlich ab. Die Austauschfläche muss daher meist erheblich grösser gewählt werden als beim eisfreien Kühler, obgleich bei tieferen Verdampfungstemperaturen gearbeitet wird. Der Abtauvorgang läuft mit begrenzter Geschwindigkeit ab. Eine gleichzeitige Verdampfung von Kältemittel ist im allgemeinen unwirtschaftlich. Die Leistung der Anlage kann daher vielfach nicht wesentlich über die Maximalleistung der Maschine gesteigert werden.

Für Gefrier- und Abtauvorgänge sind von Emblik [2] Gleichungen abgeleitet worden. Die Zeit z , in der ein Eismantel vom Aussendurchmesser D auf ein Rohr vom Durchmesser d auffriert, hängt danach in recht verwickelter Weise von folgenden Grössen ab.

$$z = f(\theta_E, \theta_0, \alpha_i, \alpha_a, D/d, \lambda, r_s, \gamma)$$

Dabei bedeuten

$\theta_E = t_w - t_E$ die Temperaturdifferenz zwischen der Eisoberfläche und dem strömenden Kaltwasser

- $\theta_0 = t_E - t_0$ die Temperaturdifferenz zwischen der Eisoberfläche und dem verdampfenden Kältemittel
- α_i die Wärmeübergangszahl im Rohr
- α_a die Wärmeübergangszahl zwischen Eis und strömendem Wasser
- λ die Wärmeleitfähigkeit des Eises
- r_s die Schmelzwärme des Eises
- γ die Wichte des Eises

Die Zusammenhänge lassen sich an dem einfacheren ebenen Problem leichter veranschaulichen. Dabei werde zugleich angenommen, dass die Flüssigkeit bereits Gefrieretemperatur hat. Mit s sei die Stärke der Eisschicht, mit F die Oberfläche des Kühlers bezeichnet. Es ist dann

$$z = (s/\alpha_i + s^2/2\lambda) \cdot r_s \cdot \gamma_E / \theta_0$$

Die Speicherkapazitäten erhält man zu:

$$Q_s = s \cdot F \cdot \gamma_E \cdot r_s$$

damit ergibt sich

$$z = \frac{Q_s^2}{\theta_0 \cdot F^2} \left[\frac{1}{2\lambda \gamma_E r_s} + \frac{F}{Q_s \alpha_i} \right]$$

Für grosse Speicherleistungen und hohe Wärmeübergangszahlen wird das zweite Glied vernachlässigbar klein, und man kann schreiben:

$$\theta_0 \approx \frac{Q_s^2}{z F^2} \frac{1}{2\lambda \gamma_E r_s}$$

Von der Grösse θ_0 hängt nun aber wiederum die spezifische Kälteleistung des Speicherprozesses ab. Wir können also feststellen, dass bei gegebener Speicherleistung Q_s und Zeit z zum Aufladen des Speichers je nach Wahl der Oberfläche ein mehr oder weniger guter Wirkungsgrad zu erzielen ist. In der Praxis sind diese Variationsmöglichkeiten freilich begrenzt, da die Oberfläche F weder beliebig vergrössert (wegen des begrenzten Bauvolumens) noch — mit Rücksicht auf die Abtaugeschwindigkeit — beliebig verkleinert werden kann.

Angeichts der Nachteile des Auffrierverfahrens liegt es nahe, nach Verfahren zu suchen, bei denen das Eis kontinuierlich von der Kühlfläche entfernt wird. Das kann zum Beispiel auf mechanischem Wege geschehen. Bild 2 zeigt eine Anlage mit einem Kratzkühler, wie sie von Lorentzen [3] beschrieben wurde. Das Eis wird mit Hilfe von Kratzmessern von dem gekühlten Innenmantel des Eiserzeugers abgeschabt und mit einem Ueberschuss an Rieselflüssigkeit in einen Speicherbehälter gespült, wo es auf dem Eiswasser schwimmt. Das von der Kühlstelle zurückkommende Wasser wird mittels Brausen über den Eisschlamm verteilt, wodurch sich eine hohe Abtaugeschwindigkeit erreichen lässt. Durch das ständige Abkratzen bleibt die mittlere Stärke der Eisschicht konstant. Neben der Speicherkälte, die sich sehr rasch nutzbar machen lässt, steht damit auch die laufende Kälteerzeugung in voller Höhe zur Verfügung. Die Anlage kann also hohe Belastungsspitzen auffangen. Leider haftet aber auch ihr ein schwerer Nachteil an: Die Haftfestigkeit des Eises an Metalloberflächen ist nämlich ausserordentlich gross; sie liegt in der Grössenordnung von 20 kg/mm². Dadurch wird der Energieverbrauch durch den Schabevorgang hoch. Da er in den Leistungsbedarf der Anlage gleich zweimal, nämlich in Form mechanischer Leistung und in Form von erhöhter Kälteleistung eingeht, erhält man bei der Anlage mit Kratzkühlern sogar noch niedrigere Leistungsziffern als beim Auffrieren des Eises.

Tabelle 1 Spezifische Speicherkapazitäten von Flüssigkeitsspeichern

Stoff	H ₂ O		NaCl-Sole 23,2 %		CaCl ₂ -Sole 29,9 %		Äthylengl. 43 %		CH ₂ Cl ₂		NH ₃		R 12		°C
	Temperatur	0	-10	-20	-20	-20	-20	-20	-80	-80	-30	0	-30	0	
$q_{sm}/\Delta t$	1,007	0,796	0,697	0,8	0,276	1,07	1,10	0,205	0,22	kcal/kg °C					
$q_{sv}/\Delta t$	1007	945	861	845	415	725	702	304	306	kcal/m ³ °C					

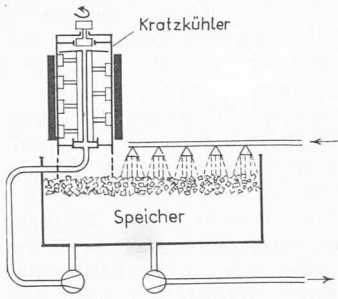


Bild 2. Wassereisspeicher mit Kratzkühler nach Lorentzen [3]

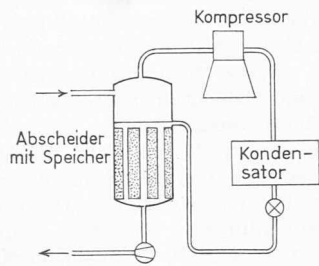


Bild 3. Kälteanlage mit im Flüssigkeitsabscheider eingebautem Speicher und Zwangsumlauf des Kältemittels

Grundsätzlich kann die Haftfestigkeit des Eises durch eine chemische Behandlung der Oberfläche verringert werden [4], doch ist die Verbesserung meist nicht von langer Dauer, da die Schutzschicht mit dem Eis abspringt. Aussichtsreicher erscheinen Zusätze zum Eis selbst, etwa von Alkohol oder von Zucker. Diese Substanzen setzen Härte und Haftfähigkeit des Eises in starkem Masse herab [5]. Neben den Kratzkühlern können auch andere Eiserzeuger mit mechanischer oder thermischer Ablösung des Eises eingesetzt werden. Auch sind bei tieferen Temperaturen mit Vorteil eutektische Lösungen verwendbar.

Die spezifische Kälteleistung bei der Eisspeicherung berechnet sich theoretisch aus

$$\frac{1}{K_s} = \frac{1}{Q_s} \int_{t_o - \Delta t}^{t_o} \frac{dQ}{dt_o} \frac{dt_o}{K(t_o)}$$

Da der Anteil der fühlbaren Wärme dank der Tatsache, dass die Lösung sich bereits in der Nähe des Gefrierpunktes befindet, relativ niedrig ist, kann man für $K(t_o)$ den K -Wert bei der mittleren Verdampfungstemperatur während des Gefrierprozesses einsetzen.

In manchen Fällen ist es zweckmässig, die Erstarrungswärme eines vom Kältemittel- oder Kälte Träger-Kreislauf getrennten Stoffes zu Speicherzwecken auszunützen. Dies lässt sich beispielsweise bei Systemen mit Zwangsumwälzung dadurch erreichen, dass man in den Abscheider einen Speicherbehälter einbaut (Bild 3). Bei sehr tiefen Temperaturen kämen als Speicherstoff auch Ammoniak oder $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ -Eutektika in Frage. Die Erstarrungswärme von Ammoniak stimmt mit der des Wassers überein.

In Bild 4 ist die spezifische Kälteleistung bei der Eisspeicherung über der Kühltemperatur t_o aufgetragen. Zu Vergleichszwecken sind die Kurven für den verlustfreien Prozess entspr. $K_c = 860 \cdot T_o / (T - T_o)$, für den theoretischen Kaltdampfprozess mit Ammoniak nach [6] und für eine wirkliche Kaltdampfmaschine (nach [1]) beigefügt. Die Kurven für den Eisspeicher beziehen sich auf den praktisch vorkommenden Bereich, die für die eutektischen Speicher und für Ammoniak sind Optimalwerte.

Wird der Speicherstoff ausserhalb der Kälteanlage, also z. B. zur Transportkühlung eingesetzt, so vermindert sich der Wirkungsgrad der Speicherung dadurch, dass die zu gefrierende Flüssigkeit zunächst von Umgebungstemperatur herabgekühlt werden muss. Ausserdem kommt beim Eis der Energieaufwand für das Ab-

lösen von der Kühlfläche hinzu. Neben dem Wassereis sind in Bild 4 auch die Eutektika mit NaCl und CaCl_2 eingetragen. Günstiger ist es, Wassereis und Salz erst bei Bedarf zu mischen, wie aus den entsprechenden Kurven in Bild 4 hervorgeht. Die Berechnung erfolgte mit Hilfe der i, ξ -Diagramme von Bošnjakovic [7] und Benzler [8] unter der Annahme, dass das Salz mit $+20^\circ\text{C}$ beigemischt wird. Es wurde das jeweils günstigste Mischungsverhältnis zugrundegelegt.

Neben den bereits erwähnten Speichermaterialien sind auch die feste Kohlensäure und der flüssige Stickstoff in Bild 4 aufgenommen worden. Diesen beiden Stoffen wird in jüngster Zeit reges Interesse entgegengebracht (vgl. [9]). Vor allem wird der Einsatz von flüssigem Stickstoff zu Lebensmittel-Kühl- und Gefrierzwecken in den USA lebhaft diskutiert. Beim Gefrieren verspricht man sich Vorteile von der höheren Gefriereschwindigkeit, dem kleineren Raumbedarf und der guten Speichermöglichkeit, die es möglich machen soll, plötzliche Bedarfsspitzen, wie sie beim Eintreffen grosser Warenmengen auftreten, zu decken. Beim Einsatz in der Transportkühlung denkt man vor allem an die Temperaturregelung in Lastwagen, mit denen Gefrierware an Einzelhändler und ähnliche Verbrauchsstellen ausgefahren wird. Der Blick auf das Diagramm ist nicht gerade ermutigend im Hinblick auf die wirtschaftliche Seite dieses Vorschlages. Vor allem bei Stickstoff spricht auch noch einiges andere gegen die Brauchbarkeit. So macht bei ihm die Verdampfungswärme nur die Hälfte der Kältemenge aus, die insgesamt bei einer Erwärmung auf Umgebungstemperatur zur Verfügung stünde. Daher dürfte beim Einsatz zu Gefrierzwecken ein erheblicher Teil der Kälte im abströmenden kalten Gas verloren gehen. Will man es nutzbar machen, sei es durch Gegenstromführung mit dem warmen Kühlgut, sei es durch Rückleitung in eine Verflüssigungsanlage, so werden Aufwand und Platzbedarf wieder sehr gross. Dagegen ist Stickstoff bei der Fahrzeugkühlung etwas vorteilhafter, da er hier nur zur Abkühlung der Innenluft zugesetzt wird, das entweichende Gas also bereits die Temperatur des Innenraumes angenommen hat. Auch hier dürften sich allerdings mit Kohlendioxid bessere Wirkungsgrade erreichen lassen.

Der Nachteil des Trockeneises beim Einsatz zu Gefrierzwecken liegt vor allem in seinem festen Aggregatzustand. Man könnte daher daran denken, Schnellgefriertrömmeln zu bauen, in die das Gefriergut mit Trockeneis vermischt eingebracht wird. Nach dem Schliessen wird der Innendruck auf etwa 6 ata gesteigert und dann mittels eines Abblaseventiles konstant gehalten. Die Kohlensäure schmilzt dann und benetzt das Kühlgut, so dass ein guter Wärmeübergang und somit ein rasches Gefrieren bei einer Kühlltemperatur von etwa -50°C erreicht wird.

Einen noch anschaulicheren Vergleich der verschiedenen Speicherverfahren erhält man, wenn man ihre Gütegrade be-

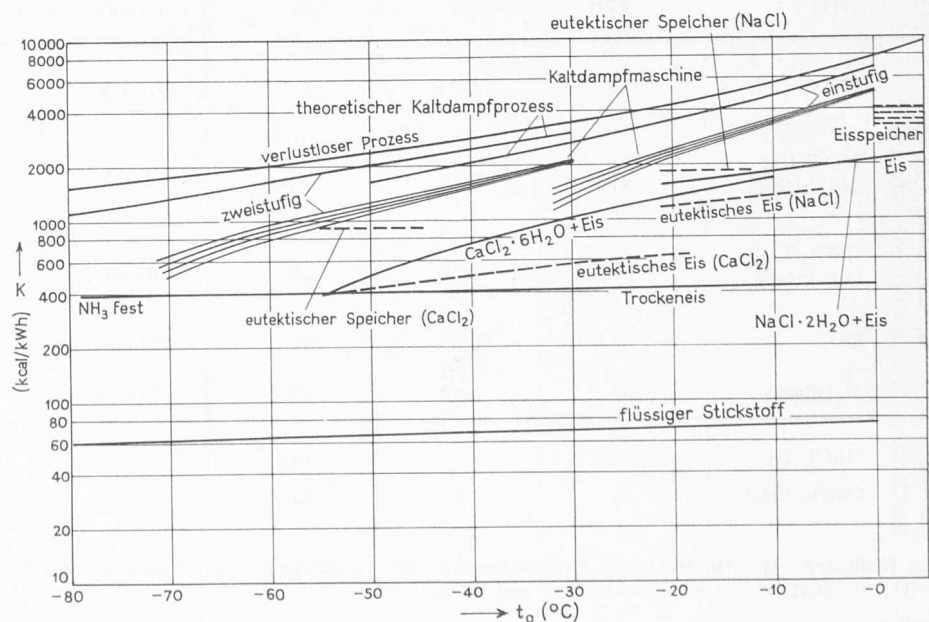


Bild 4. Spezifische Kälteleistung verschiedener Kühlverfahren in Abhängigkeit von der Kühltemperatur t_o

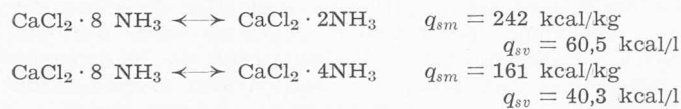
rechnet. Bei einer Kühlttemperatur von -30°C erreicht man demnach mit der Kaldampfmaschine 40 bis 60 %, mit Eis 17 bis 30 %, mit festem CO_2 12 % und mit flüssigem Stickstoff 2 %.

Die spezifischen Speicherkapazitäten der besprochenen Stoffe und Verfahren sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Mangels Unterlagen über die Dichte der festen Phase wurde bei den Eutektika der Wert q_{sv} mit dem spezifischen Gewicht der flüssigen Phase berechnet. Auch bezüglich des Raumbedarfes und des Speichergewichtes erweist sich CO_2 dem flüssigen Stickstoff und auch allen anderen Speicherstoffen überlegen.

b) Warme Speicher

Unter den Begriff der warmen Speicher fallen zunächst die endothermen Lösungen (Kältemischungen). Bekanntlich entstehen bei adiabatem Vermischen von Wasser mit verschiedenen Salzen, vor allem Ammoniumverbindungen, Lösungen, deren Temperatur erheblich unter der der Ausgangskomponenten liegt. Die spezifischen Speicherkapazitäten dieser Gemische sind nicht gering. Beim Wiedererwärmen auf die Ausgangstemperatur erreicht man etwa die Werte: $q_{sm} = 15$ bis 21 kcal/kg, $q_{sv} = 19$ bis 25 kcal/l. Je nach der Differenz zwischen Umgebungstemperatur und Kühlttemperatur lässt sich natürlich nur ein mehr oder weniger grosser Bruchteil dieser Werte ausnützen.

Die zweite Möglichkeit zur warmen Kältespeicherung liefert die Sorptionsmaschine. Die intermittierend arbeitende Maschine mit festem Absorptionsmittel, z. B. dem Stoffpaar $\text{CaCl}_2/\text{NH}_3$, stellt sogar geradezu das klassische Beispiel einer Speicherkältemaschine dar. Das Arbeitsprinzip darf wohl als bekannt vorausgesetzt werden. Unter Normalbedingungen sind beim Stoffpaar $\text{CaCl}_2/\text{NH}_3$ folgende spezifische Speicherkapazitäten zu erzielen:



Die intermittierend arbeitende Maschine wird auch heute noch in verschiedenen Ländern gebaut und verwendet, vor allem zur Transportkühlung und für spezielle Aufgaben, z. B. zur Milchkühlung beim Erzeuger.

Auch die kontinuierlich arbeitende Maschine mit flüssigem Absorptionsmittel weist gute Speichereigenschaften auf. Die Lösung kann in Perioden niederer Belastung stärker ausgedampft, und die so gewonnene Leistungsreserve zur Deckung von Lastspitzen verwendet werden. Die Möglichkeit, im Absorptionsmittel quasi Saugvolumen zu speichern, legt nun den Gedanken nahe, die normale Kaldampfmaschine mit einem Sorptionspeicher auszustatten. Eine derartige Schaltung ist in Bild 5a angedeutet ²⁾.

Auf der Saugseite des Verdichters ist ein Speichersystem angeschlossen, das aus einem Flüssigkeitsbehälter und einem Austauschgefäss besteht. Der Druck im Verdampfer wird mittels eines Saugdruckreglers konstant gehalten. Ist die Saugleistung des Verdichters grösser als die im Verdampfer entstehende Dampfmenge, so sinkt der Druck im Austauscher des Speichersystems und die Lösung wird entgast. Entsteht umgekehrt im Verdampfer mehr Dampf, als der Verdichter bewältigen kann, so resorbiert der Speicher den Ueberschuss.

Diese Sorptionsvorgänge lassen sich im i, ξ -Bild anschaulich verfolgen (Bild 5b). Es sei zunächst angenommen, dass Desorption und Resorption adiabatisch verlaufen. Dann ergeben sich aus Wärme- und Stoffbilanzen um den Speicher die Gleichungen

$$\begin{aligned} G_L i_L &= (G_L - dG) (i_L - di_L) + dG \cdot i_D \quad \left| \frac{di_L}{d\xi_L} = \frac{i_D - i_L}{\xi_D - \xi_L} \right. \\ G_L \xi_L &= (G_L - dG) (\xi_L - d\xi_L) + dG \cdot \xi_D \end{aligned}$$

Der Flüssigkeitszustand ändert sich also in Richtung der Nassdampfisotherme. Man erkennt sofort, dass unter diesen Umständen die erzeugte Entgasungsbreite je at Drucksenkung ausserordentlich klein ist. Es wäre also mit anderen Worten eine sehr grosse Flüssigkeitsmenge erforderlich, um

²⁾ Vergl. auch: Schweiz, Patentschrift Nr. 339 937.

Tabelle 2 Spezifische Speicherkapazitäten verschiedener Stoffe

Stoff	t_{min} °C	** q_{sm} kcal/kg	* q_{sm} kcal/kg	** q_{sv} th kcal/m ³	* q_{sv} th kcal/m ³	** q_{sv} pr kcal/m ³	* q_{sv} pr kcal/m ³
Speicherstoff aufgefroren	H ₂ O	0	80	72 000	72 000	22 000	22 000
	NaCl-Lsg. eutektisch	— 21,2	73,3	79 500	61 000	24 000	18 500
	CaCl ₂ -Lsg. eutektisch	— 55	68,2	82 000	39 600	25 000	12 000
	NH ₃	— 77,9	163	120 000	59 000	60 000	29 500
Speicherstoff von der Kühlfläche getrennt	H ₂ O	0	80	72 000	72 000	25 000 bis 50 000	25 000 bis 50 000
	NaCl-Lsg. eutektisch	— 21,2	73,3	79 500	61 000	28 000 bis 55 000	21 000 bis 43 000
	CaCl ₂ -Lsg. eutektisch	— 55	68,2	82 000	39 600	29 000 bis 57 000	14 000 bis 28 000
	CO ₂	— 78,9	152,5	237 000	214 000	rd. 150 000	rd. 135 000
	N ₂ flüssig	—196	96,6	47,8	78 000	38 600	78 000
Eis-Salz- Gemische	NaCl. 2H ₂ O	— 21,2	—	—	51 000	—	28 000
	CaCl ₂ . 6H ₂ O	— 55	—	—	12 200	—	rd. 6000

Es bedeuten: th: theoretische Optimalwerte; pr.: praktisch erreichbare Werte; *: Kapazität am Haltepunkt (latenter Anteil); **: Kapazität bei Erwärmung auf 0°C .

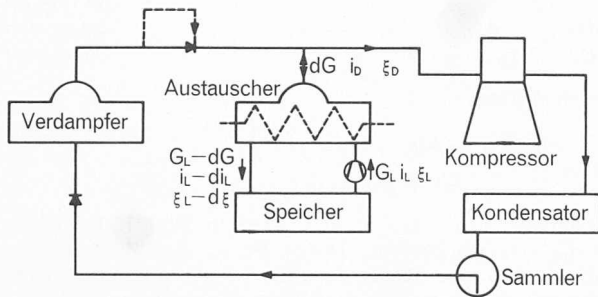


Bild 5a (links). Prinzipschema einer Kaltdampfkühlanlage mit Sorptionspeicher im Saugteil

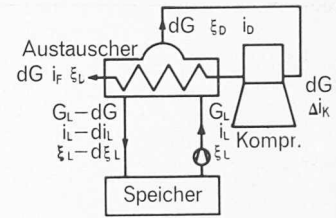


Bild 6a (rechts). Abgeänderte Anlage mit Sorptionspeicher

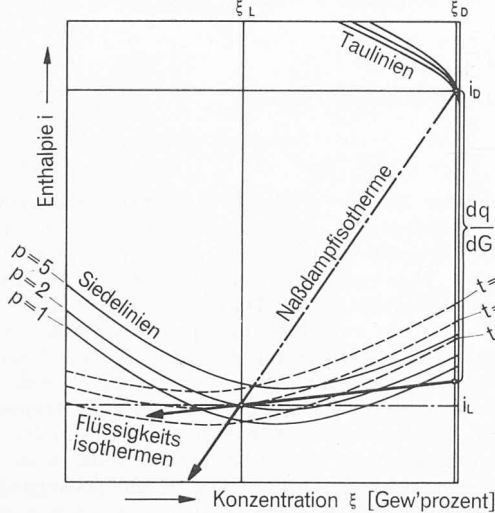


Bild 5b (links). Die Desorptionsvorhänge im i - ξ -Diagramm

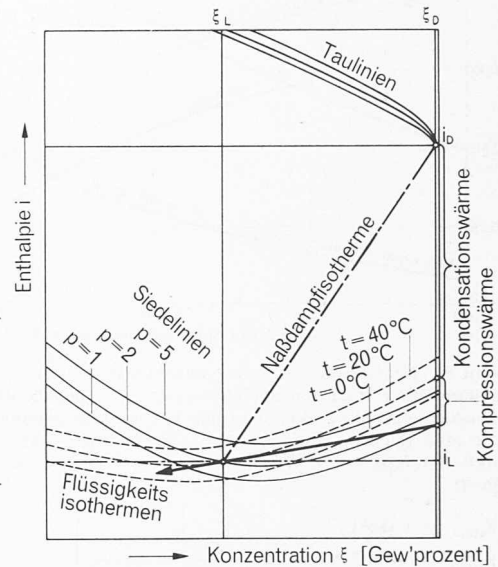


Bild 6b (rechts). Der Desorptionsvorgang im i - ξ -Diagramm

eine nennenswerte Dampfmenge zu binden oder abzugeben. Auch entstände beim Entgasen eine beträchtliche Abkühlung der Lösung.

Man wird also danach trachten müssen, dem Speicher Wärme zuzuführen, etwa durch Hindurchleiten von Kondensator-Kühlwasser, das ja häufig ohnehin vorhanden ist. Günstigstenfalls wird man dann den Sorptionsstoff auf gleicher Temperatur halten können. Dieser Fall isothermer Prozessführung ist ebenfalls in das i , ξ -Bild eingetragen. Die erforderliche Heizwärme dq/dG kann unmittelbar abgelesen werden. Bei der isothermen Ausdampfung ist die Entgasungsbreite je at Druckabsenkung bereits sehr viel höher. Noch günstiger wäre es natürlich, wenn man die Druckabsenkung überhaupt unnötig machen könnte. Zu diesem Zwecke wird die Schaltung der Anlage nach Bild 6a abgeändert.

Der vom Verdichter kommende Dampf durchströmt die Heizschlange des Austauschers, wo er kondensiert. Dabei fließt also neben der Kondensationswärme des Dampfes auch noch das Wärmeäquivalent der Verdichtungsarbeit an die Sorptionsflüssigkeit ab. Nimmt man zunächst an, dass aus dem Verdampfer kein Dampf hinzukommt, dass also nur der desorbierte Dampf verdichtet und wieder verflüssigt wird, so erhält man folgende Wärmebilanz:

$$G_L \cdot i_L + dG \cdot (i_D + \Delta i_K) = (G_L - dG) \cdot (i_L - d i_L) + dG \cdot i_D + dG \cdot i_F$$

Die Stoffbilanz bleibt die gleiche wie bei der adiabaten Desorption. Damit ergibt sich

$$\frac{d i_L}{d \xi_L} = \frac{i_F - i_L - \Delta i_K}{\xi_D - \xi_L}$$

Die in Bild 6b dargestellte Zustandsänderung bezieht sich auf eine Verdampfungstemperatur von $t_0 = -20^\circ\text{C}$, eine Lösungstemperatur $t_a = +20^\circ\text{C}$ und das Stoffpaar Ammoniak-Wasser. Sie verläuft näherungsweise isotherm. Dient der Speicher im praktischen Falle zum Ausgleich von Belastungsschwankungen, so wird im allgemeinen auch während des Desorptionsvorganges Dampf aus dem Verdampfer hinzukommen. Es lässt sich nun relativ einfach wiederum mittels Wärme- und Stoffbilanzen ermitteln, welche Mindestbelastung der Anlage notwendig ist, damit

der Ausdampfvorgang isobar abläuft. Bezeichnet man mit $\beta = G_v/G_a$ das Verhältnis der Zusatzdampfmenge G_v aus dem Verdampfer zur Desorptionsdampfmenge G_a ,

i_D^* die Enthalpie des aus dem Verdampfer kommenden Dampfes und

Δi_K die Enthalpieerhöhung des Kältemitteldampfes im Kompressor,

so erhält man folgende Bilanzgleichung für den Sorptionspeicher

$$G_L \cdot i_L + dG (i_D + \beta i_D^* + (1 + \beta) \Delta i_K) = (G_L - dG) (i_L - d i_L) + dG ((1 + \beta) \cdot i_F + i_D)$$

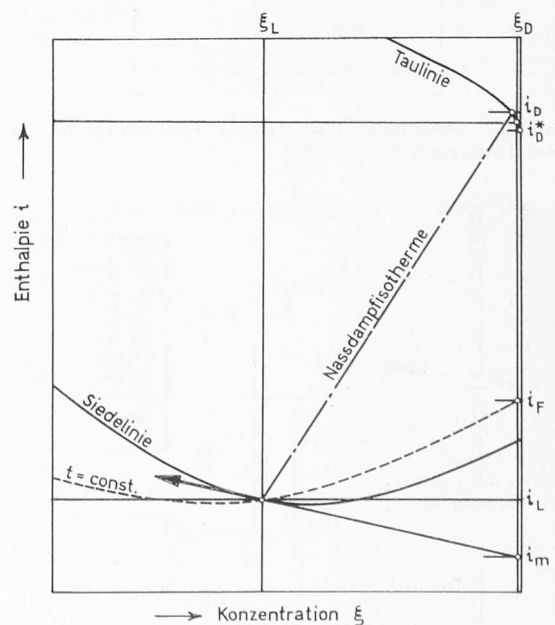


Bild 7. Der Desorptionsvorgang bei Beheizung unter Zusatz von Dampf aus dem Verdampfer

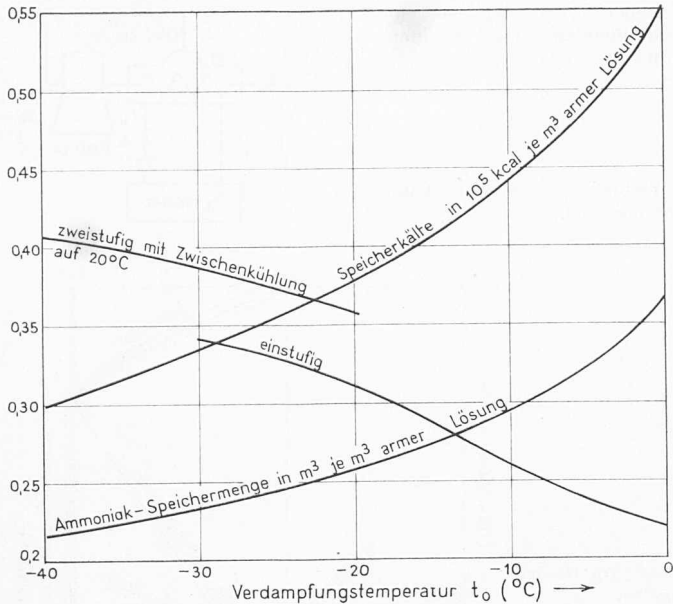


Bild 8. Mindestteillast, Speicherkapazität und Ammoniak-Speichermenge einer Sorptionsspeicheranlage für das Stoffpaar Ammoniak/Wasser in Abhängigkeit von der Verdampfungstemperatur, berechnet für eine Sorptionstemperatur (= Kondensationstemperatur = Flüssigkeitstemperatur) von 40 °C und eine Desorptionstemperatur von 20 °C

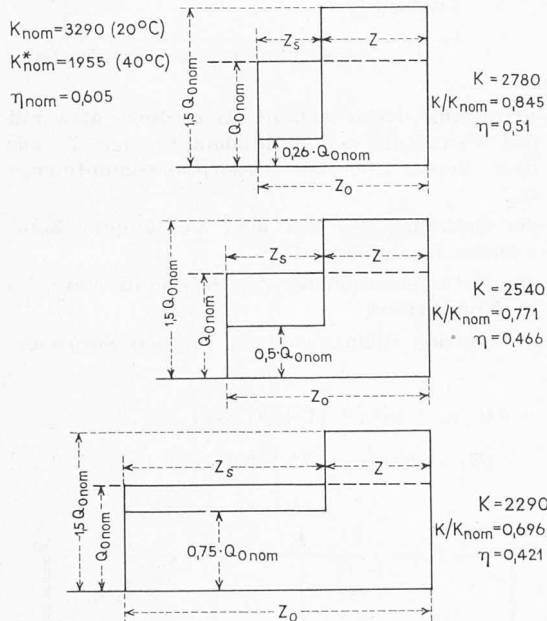


Bild 9. Spezifische Kälteleistung und Gütegrad von Sorptionsspeicherprozessen

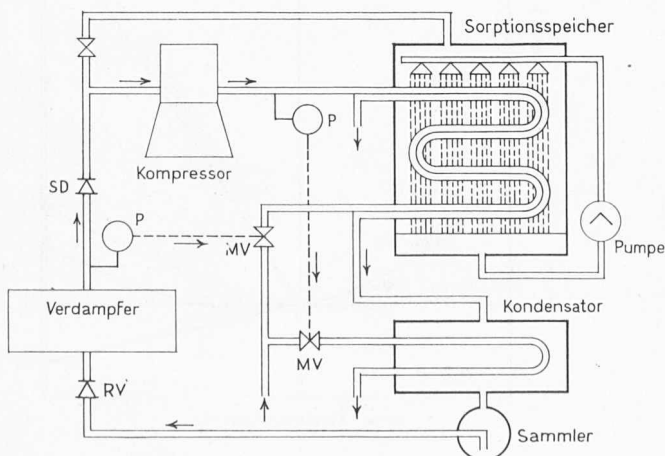


Bild 10. Kaltdampfmaschine mit Sorptionsspeicher

Mit

$$\frac{dG}{G_L} = \frac{d\xi_L}{\xi_D - \xi_L}$$

ergibt sich daraus

$$\beta = \frac{i_F - i_L - \Delta i_K - (\xi_D - \xi_L) \frac{d i_L}{d \xi_L}}{i_{D^*} + \Delta i_K - i_F}$$

Die Grösse $(\xi_D - \xi_L) \frac{d i_L}{d \xi_L}$ wird in Bild 7 durch die Strecke $i_m - i_L$ dargestellt. Dabei ist i_m der Zustand des Kältemittels von der Konzentration ξ_D bei adiabater Entmischung um $d\xi_L$ längs der Siedelinie. Man findet somit

$$\beta = \frac{i_F - i_m - \Delta i_K}{i_{D^*} + \Delta i_K - i_F}$$

und daraus für die Mindest-Teillast

$$\frac{Q_o}{Q_{o\text{ nom}}} = \frac{\beta'}{1 + \beta} = \frac{i_F - i_m - \Delta i_K}{i_{D^*} - i_m}$$

In Bild 8 ist diese Mindest-Teillast für einen praktischen Fall dargestellt. Sie wurde wiederum für das System Ammoniak-Wasser berechnet. Daneben sind die spezifische Speicherkapazität je m³ armer Lösung und die erforderliche Ammoniak-Speichermenge in das Diagramm eingetragen.

In Bild 9 sind drei verschiedene Speicherprozesse dargestellt, bei denen jeweils während einer Zeit z das 1,5-fache der Nennleistung der Maschine abgegeben werden muss. Im ersten Falle erfolgt die Speicherung gerade bei der Mindest-Teillast $0,26 Q_{o\text{ nom}}$, im zweiten bei halber Last und im dritten Falle bei 75 % der Nennlast. Dabei ist angenommen, dass die Kondensationstemperatur während des Speichervorganges bei +40 °C liegt, während sie bei normalem Betrieb mit oder ohne Resorption 20 °C beträgt. Berechnet wurde die mittlere spezifische Kälteleistung K während der Zeit z_0 , ihr Verhältnis zur spezifischen Kälteleistung bei Normalbetrieb und die Gütegrade. Es zeigt sich, dass man bei der Desorption bei Mindest-Teillast im angegebenen Falle mit $K/K_{\text{nom}} = 84,5\%$ rechnen kann. Bei höheren Teillasten wächst die Speicherzeit z_s , und der Wirkungsgrad der Speicherung sinkt wegen der langen Arbeitsperiode mit hoher Kondensationstemperatur ab.

In Bild 10 ist ein Beispiel für die Schaltung einer Sorptionsspeicheranlage dargestellt. Die Rohrschlange im Speicher ist als Doppelrohr ausgebildet. Das eine Rohr wird von Wasser, das zweite von Kältemittel durchströmt. Bei normalem Betrieb fliesst das Kühlwasser nur durch den Kondensator. Steigt der Verdampfungsdruck an, so öffnet das Magnetventil MV zum Sorptionsspeicher, der Speicher absorbiert den überschüssigen Dampf und senkt so die Verdampfungstemperatur auf den Sollwert ab. Sinkt die Ver-

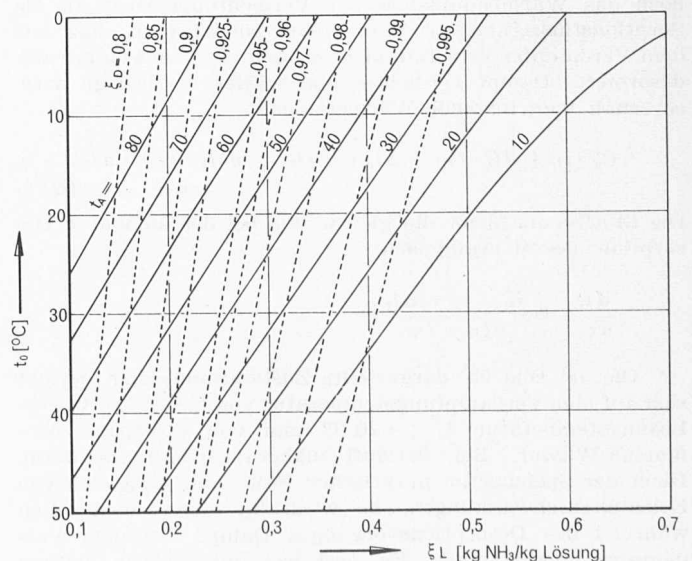


Bild 11. t_0, ξ_L -Diagramm zur Berechnung von Absorptionsvorgängen von Ammoniak in Wasser

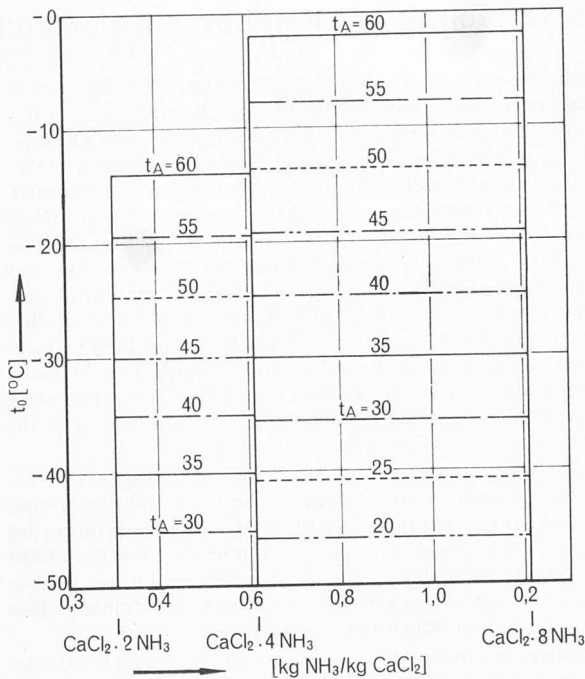


Bild 12 (links). Adsorption von Ammoniak an Kalziumchlorid

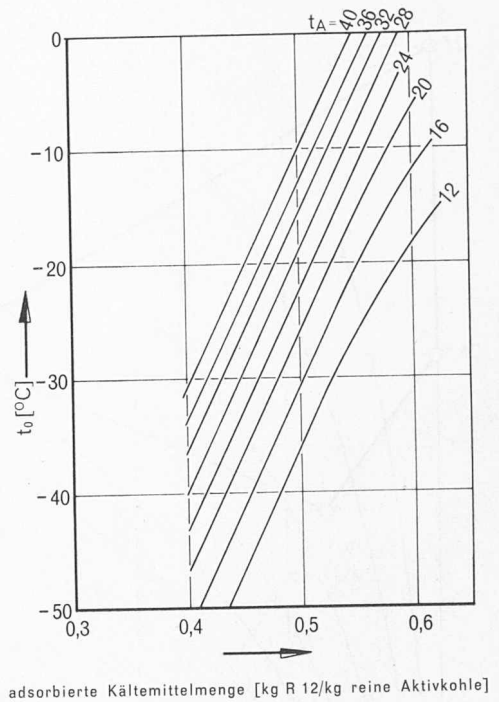


Bild 13 (rechts). Adsorption von R 12 an Aktivkohle (Schüttgewicht 455 kg/m³)

dampfungstemperatur unter einen vorgegebenen Wert, so wird die Kühlwasserzufuhr zum Sorptionspeicher unterbrochen und gleichzeitig das Kontaktmanometer P von Normdruck auf Desorptionsdruck umgeschaltet. Dadurch steigt die Temperatur im Desorber an und die Austreibung von Dampf beginnt. Bild 10 gibt das Arbeitsschema der Anlage rein schematisch wieder. Die praktische Ausführung bringt noch eine Reihe technischer Probleme, zum Beispiel die Frage der Wasserausdampfung bei der Desorption. Auch ist eine ölfreie Kompression Vorbedingung für das Funktionieren der Maschine.

Zur Ermittlung der Entgasungsbreite erweist sich eine Darstellung als zweckmässig, bei der die Verdampfungstemperatur t_0 über ξ_L mit der Absorptionstemperatur t_A als Parameter aufgetragen ist. Wie man aus Bild 11 ersieht, bilden sich dabei im lineargeteilten Netz die Absorptionsisothermen annähernd als gerade Linien ab. Das gleiche gilt für die Linien der Gleichgewichts-Dampfkonzentration ξ_D .

Grundsätzlich kommen neben Flüssigkeiten auch feste Stoffe als Sorptionsmittel in Frage. In Bild 12 ist das Stoffpaar $\text{CaCl}_2/\text{NH}_3$ dargestellt. Der Dampfdruck verläuft bei ihm bekanntlich nicht stetig, sondern in Stufen. Man erkennt, dass zur Desorption je nach Verdampfungstemperatur recht hohe Austreibungstemperaturen erforderlich sind, selbst wenn man sich damit begnügt, nur bis zum Tetraammoniakat abzubauen. Kalziumchlorid dürfte daher nicht als

idealer Partnerstoff für NH_3 in Sorptionspeichern anzusehen sein, selbst wenn man von einer Reihe anderer Nachteile absieht.

Auch an die Verwendung adsorptiver Speicher kann gedacht werden. Bild 13 gibt den Zusammenhang zwischen der Temperatur und der adsorbierten R12-Menge pro kg reiner Aktivkohle. Rechnet man die spezifischen Speicherkapazitäten für dieses Stoffpaar aus, so kommt man allerdings zu sehr ungünstigen Werten, so dass eine Verwendung kaum diskutabel erscheint. Ueberhaupt scheinen die Fluorkältemittel wegen ihrer niedrigen Verdampfungswärme zur sorptiven Kältespeicherung wenig geeignet.

Abschliessend sei noch eine adsorptiv arbeitende Klimaanlage (Bild 14) beschrieben, die ausgezeichnete Speichermöglichkeiten bietet. Die Arbeitsweise ist folgende: Ein Teilluftstrom wird mit Hilfe eines Adsorptionsmittels getrocknet, auf Umgebungstemperatur abgekühlt und anschliessend in einem Wäscher durch Einsprühen von Wasser wieder befeuchtet, wodurch sich seine Temperatur weiter erniedrigt. Das Adsorptionsmittel wird periodisch mittels Heissluft regeneriert.

Der Kühlprozess wird in Bild 15 im i, x -Diagramm erläutert. Die Luft tritt mit dem Zustand 1 (im Beispiel 25 °C 80 % r. F.) in den Trockenturm ein und gibt ihre Feuchtigkeit an das Adsorptionsmittel ab. Die dabei freiwerdende Absorptionswärme, die theoretisch eine Zustandsänderung bewirken würde, die näherungsweise der Linie $i = \text{konst}$ folgt, wird zum Teil an das Kühlwasser abgegeben und zum Aufheizen der Trocknerschicht verbraucht. Am Ende des Trocknungsprozesses ist nahezu alles Wasser entzogen (die erreichbaren Taupunkte liegen bei -50 bis -60 °C) und die Luft hat in dem beschriebenen Falle beispielsweise eine Temperatur von 42 °C erreicht, Punkt 2. In dem nachgeschalteten Kühler sinkt ihre Temperatur wieder auf 25 °C, Punkt 3; worauf sie sich in dem Wäscher befeuchtet und dabei den Punkt 4 (16,3 °C, 31 % r. F.) erreicht. Durch Mischen mit der Ausgangsluft ergibt sich der gewünschte Zustand 5 mit 20 °C und 60 % r. F. Wählt man als Trockenmittel einen Zeolith (Molekularsieb), so lassen sich je m³ etwa 122,5 kg Wasser binden. Das entspricht einer Trocknung von 6500 m³ Luft oder, im beschriebenen Beispiel, einer Kälteleistung von rund 72 000 kcal je m³ Trockenmittel.

Bei Kälteanlagen, die mit Wärmeenergie betrieben werden, tritt an die Stelle der Leistungsziffer das Wärmeverhältnis $\zeta = Q_0/Q_A$ als Bewertungsgrösse, worin Q_0 die Kälteleistung und Q_A der erforderliche Wärmeaufwand bedeuten. Dieser berechnet sich aus der Summe der Wärmemengen, die beim Regenerieren aufgebracht werden müssen, also aus

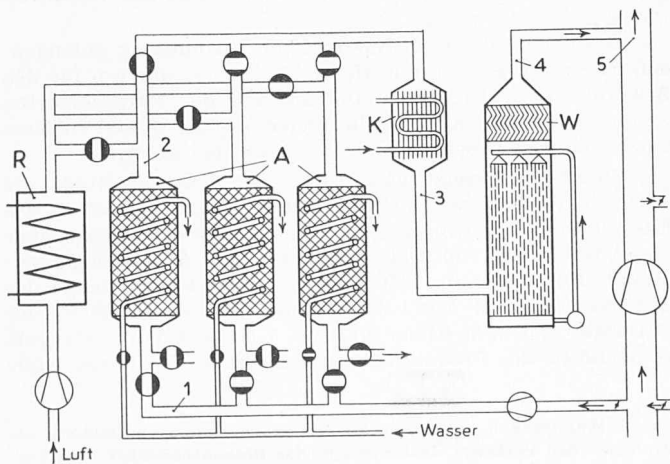


Bild 14. Schema einer Adsorptions-Klimaanlage. A Trockentürme, K Luftkühler, W Luftwäscher, R Heizung für die Regenerierluft. Die Ziffern beziehen sich auf die Zustandspunkte in Bild 15

