

DKV-Forschungsbericht Nr. 64

Ralf Köster

Phasengleichgewicht und Wärmeübergang beim
Sieden von Gemischkältemitteln

2001

978-3-932715-67-9



Kurzfassung

In der vorliegenden Arbeit wird das Phasengleichgewicht und der Wärmeübergang beim Blasensieden binärer und ternärer Stoffsysteme aus den FKW-Kältemitteln R32, R125, R143a und R134a untersucht. Die Ergebnisse der Wärmeübergangs- und Phasengleichgewichtsuntersuchungen werden mit Daten aus der Literatur verglichen und dienen zur Überprüfung ausgewählter Korrelationen für den Wärmeübergang beim Blasensieden von Gemischen.

Im Rahmen der Phasengleichgewichtsuntersuchungen wurden neben einer Kontrollmessung an der reinen Komponente R125 bei Temperaturen von -30°C bis $+64^{\circ}\text{C}$, d.h. bis nahe an den kritischen Punkt ($66,26^{\circ}\text{C}$), die im wesentlichen der Überprüfung der Versuchsanlage diente, insgesamt sieben ausgewählte Kältemittelgemische der binären Systeme R143a/134a, R125/143a, R32/143a und R32/125 in einem Temperaturbereich von -25°C bis 40°C untersucht. Ergänzende Untersuchungen an nahezu äquimolaren Zusammensetzungen der ternären Systeme R32/125/143a und R125/143a/134a wurden zur Überprüfung von Berechnungsansätzen durchgeführt. Die Messungen wurden in einer von Rott /15/ konzipierten und aufgebauten statischen Phasengleichgewichtsapparatur mit Fluidumlauf ausgeführt, wobei durch eine Modifizierung der Fluidpumpen eine Erweiterung des Temperaturbereiches der Anlage zu tiefen Temperaturen (bis -45°C) ermöglicht wurde. Die Ergebnisse der Phasengleichgewichtsmessungen dienen als Grundlage zur Anpassung einer kubischen Zustandsgleichung nach Trebble-Bishnoi und Salim (TBS) in einer Variante von Matthias /39/, die sich in früheren Arbeiten als vorteilhaft erwiesen hat. Unabhängig hiervon wird für die Siededichte eine Korrelation nach Hankinson, Brobst und Thomson 1401 modifiziert, die im Vergleich zur TBS-Zustandsgleichung eine wesentlich bessere Wiedergabe dieser Stoffeigenschaft ermöglicht.

Die Kontrollmessungen zum Phasengleichgewicht von R125 weisen eine sehr gute Übereinstimmung mit Literaturangaben auf. Die eigenen Messungen zum Siededruck weichen im gesamten Temperaturbereich weniger als $\pm 0,2\%$ von der internationalen Standardgleichung für R125 ab. Auch für die Siededichte werden im Vergleich zu zuverlässigen Literaturdaten bis hin zu 95% der kritischen Temperatur T_c Abweichungen von weniger als $\pm 0,2\%$ festgestellt.

Der Vergleich der Ergebnisse zum Phasengleichgewicht der Gemische mit der lediglich an Meßwerte der binären Teilsysteme angepaßten kubischen Zustandsgleichung von Trebble-Bishnoi-Salim belegt die gute Konsistenz der eigenen Meßdaten für Siededruck und Taudichte bei allen gemessenen Systemen im untersuchten Temperaturbereich. Die maximalen Abweichungen im Dampfdruck von ± 50 mbar und in der Taudichte von 1-2% dürften hauptsächlich durch die Fehlergrenze bei der Bestimmung der Gemischzusammensetzung verursacht sein. Bei den ermittelten Dampfzusammensetzungen werden für tiefe Temperaturen allerdings teilweise unsystematische Abweichungen außerhalb der postulierten Meßgenauigkeit von $\pm 1\%$ festgestellt.

Bei der Beschreibung der Siededichte mit Hilfe der modifizierten Hankinson-Brost-Thomson-Korrelation wird gezeigt, daß bei Anpassung allein an die Siededichten der reinen Komponenten und an Daten zu den *binären* Subsystemen aus den eigenen Messungen sowie aus zuverlässigen Literaturquellen auch die Siededichten der ternären Systeme im untersuchten Temperaturbereich im Mittel mit einer Abweichung unter 1 % dargestellt werden können.

Die Messungen zum Wärmeübergang wurden mit binären und ternären Gemischen aus den HFKW-Kältemitteln R32, R125, R143a und R134a (sowie mit Ausnahme des R32 auch mit den reinen Komponenten) in einer von Goetz /43/ entwickelten und von Fath /44/ in Paderborn neu aufgebauten Standard-Siedeapparatur durchgeführt. Die Untersuchungen erstreckten sich auf Wärmestromdichten von 0,05 bis 100 kW/m² und einen Druckbereich von 4% bis 80% des jeweiligen kritischen Druckes (entsprechend Temperaturen von ca. -20°C bis 90°C). Für die Gemische wurden in drei Fällen Zusammensetzungen in der Nähe kommerzieller Gemisch-Kältemittel gewählt (R507, R404A und R407C) und für das Binärsystem R125/134a eine annähernd äquimolare Zusammensetzung, die wir mit R407* bezeichnet haben, untersucht. Als Heizfläche diente ein horizontales, geschmirgeltes Kupferrohr mit ca. 8 mm Außendurchmesser und einem Mittenrauhwert $R_a = 0,34 \mu\text{m}$.

Bei freier Konvektion ohne Blasenbildung, die sich sowohl für die reinen Komponenten als auch für die Gemische auf kleine Wärmestromdichten und niedrige Drücke beschränkt, lassen sich die Ergebnisse in allen Fällen sehr gut durch die zugehörige Beziehung im VDI-Wärmeatlas /18/ für laminare Strömung darstellen.

Im Bereich des Blasensiedens bestätigen die Meßergebnisse den bekannten Sachverhalt, daß der Wärmeübergangskoeffizient α mit steigender Wärmestromdichte q stark zunimmt und hierbei dem Potenzansatz $\alpha \sim q^n$ folgt. In der doppeltlogarithmischen Auftragung von α über q lassen sich die Verläufe in weiten Bereichen durch Geraden interpolieren, die mit wachsendem Siededruck p^* zu steigenden α -Werten verschoben sind. Für die reinen Komponenten zeigt sich in Übereinstimmung mit neueren Messungen aus der Literatur für vergleichbare Kupferrohre sowohl ein stärkerer Anstieg $n(p^*)$ des Wärmeübergangskoeffizienten α mit der Wärmestromdichte q als auch eine stärkere relative Druckabhängigkeit von α als nach den entsprechenden Funktionen aus dem VDI-Wärmeatlas /18/.

Die Ergebnisse zum Blasensieden des nahezu azeotropen Binärgemisches R507 und des sehr engsiedenden Ternärgemisches R404A weisen hinsichtlich der Absolutwerte von α , der Steigung $n(p^*)$ sowie der relativen Druckabhängigkeit eine weitgehende Analogie zu den reinen Komponenten auf, während für die weitersiedenden Gemische (Binärgemisch R407* und Ternärgemisch R407C) deutlich niedrigere Absolutwerte für α und geringere Anstiege mit q und p^* festgestellt werden. Mit fallendem Siededruck p^* nähern sich die Absolutwerte von α der vier untersuchten Gemische einander an und fallen bei Extrapolation in den kältetechnisch wichtigen Bereich tiefer normierter Drücke bei gleichem *normierten Siededruck* (und nicht zu hohen Wärmestromdichten) auch mit den Werten für die reinen Komponenten praktisch zusammen. Dieser insgesamt nur schwach ausgeprägte „Gemischeffekt“ ist für die zwei engsiedenden Gemische mit der geringen Entmischung Δx_y und Temperaturverschiebung ΔT_{bp} bei der Verdampfung und für die zwei weitersiedenden Gemische durch die (bei tiefem normierten Druck) intensive, turbulente Rückvermischung in unmittelbarer Heizwandnähe zu erklären.

Unter diesen Bedingungen werden die Meßergebnisse durch die bekannte Korrelation von Schlünder /28/ recht gut reproduziert. Allerdings zeigt sich, daß für den in der Schlünder-Korrelation enthaltenen Anpassungsparameter B_0 neben einer Druckabhängigkeit vor allem eine Abhängigkeit von der Wärmestromdichte anzusetzen wäre, die der Zunahme des Stoffübergangskoeffizienten β infolge einer mit der Wärmestromdichte stärker werdenden Turbulenz in der Nähe der Heizwand Rechnung trägt und selbst bei dem verhältnismäßig niedrigen normierten Druck von $p^* = 0,1$ und dem nicht sehr weitsiedenden Gemisch R407C bei einer Variation von q um den Faktor Hundert zu einer Variation von B_0/β um etwa den Faktor Zehn führen müßte.

Eine weitergehende Diskussion der in ausgesuchten Korrelationen enthaltenen Abhängigkeit des Wärmeübergangskoeffizienten α von der Wärmestromdichte q anhand eines „Gemischeffektfaktors K “, welcher als Bruchteil der Temperaturverschiebung ΔT_{bp} bei Totalverdampfung definiert wird, liefert ebenfalls erhebliche Abweichungen dieser Korrelationen von den eigenen experimentellen Ergebnissen für R407* und von Ergebnissen von Bednar für das extrem weitsiedende Binärgemisch Ethan/n-Butan. Nur drei der betrachteten Korrelationen erfüllen die theoretischen Nebenbedingungen mit $K \rightarrow 0$ im Bereich des beginnenden Blasensiedens und $K \rightarrow 1$ in der Nähe des Burnout-Punktes.

Insgesamt ergibt sich, daß der Wärmeübergangskoeffizient α bei der Blasenverdampfung von Gemischen aus ähnlichen Einzelkomponenten, wie gesättigten, aliphatischen Kohlenwasserstoffen oder Fluorkohlenwasserstoff-Kältemitteln, aus den α -Werten der reinen Gemischkomponenten mit zufriedenstellender Genauigkeit ermittelt werden kann, wenn die Gemische engsiedend, ihr Phasengleichgewicht Dampf/Flüssigkeit hinreichend bekannt und die Wärmestromdichten nicht zu hoch sind und wenn der Siededruck in einem Bereich von ca. 2 bis 10% des kritischen Druckes liegt. Für weitsiedende Gemische und vor allem in einem größeren Druckbereich können jedoch große Unterschiede zwischen Messung und Rechnung auftreten – selbst bei genauer Kenntnis des Phasengleichgewichts und erst recht, wenn das Phasengleichgewicht durch Näherungsrechnungen bestimmt wird. Daraus läßt sich ableiten, daß in der Rechnung einige Annahmen zu verändern, der Stoffübergang realistischer zu modellieren und zusätzlich konvektive Effekte zu berücksichtigen wären, was z.Zt. aber in Ermangelung experimenteller Befunde – vor allem zum Stoffübergang – in theoretisch befriedigender Weise nicht möglich ist.