

2 Thermodynamische Eigenschaften von natürlichen Kältemitteln

Michael Kauffeld , Michael Eckert

Bei der Auswahl eines Kältemittels sind mehrere – sich zum Teil widersprechende – Eigenschaften zu berücksichtigen. Diese lassen sich in drei Gruppen unterteilen:

- thermodynamische Eigenschaften, die für die *Konstruktion* der Anlage und für deren Energieeffizienz entscheidend sind
- physikalische, chemische sowie physiologische Eigenschaften, welche die Auswahl von Materialien und Verfahren bestimmen, um die *Sicherheit* von Ausrüstung und Personal zu gewährleisten
- Eigenschaften, die die *Umwelt* beeinflussen, wie Ozonabbau oder Treibhauspotenzial, Beitrag zum Smog und Auswirkungen auf Wasser, Flora und Fauna

Darüber hinaus müssen lokale, nationale und internationale Vorgaben, wie Gesetze, Vorschriften und Normen, sowie spezifische Kundenanforderungen berücksichtigt werden. Nicht zuletzt sind auch die zu erwartenden Betriebs- und Investitionskosten bei der Auswahl der Anlage von großer Bedeutung.

Um die *thermodynamischen Eigenschaften* eines Kältemittels zu bewerten, sind folgende Kriterien zu untersuchen und auszuwerten:

- Dampfdruckniveau / Sättigungstemperaturen
- kritische Temperatur und kritischer Druck
- molare Masse, Verdampfungsenthalpie, spezifische Wärmekapazität, Viskosität
- volumetrische Kälteleistung

Die Größe des Verdichters hängt von dem Gasvolumen ab, das zur Erzeugung der erforderlichen Kälteleistung gefördert werden muss. Dieses ist abhängig vom saugseitigen spezifischen Volumen und dem Massenstrom des Kältemittels, welcher wiederum von der Verdampfungswärme des Kältemittels und der benötigten Kälteleistung abhängt. Eine thermodynamische Kenngröße, die in diesem Zusammenhang genutzt wird, ist die volumetrische Kälteleistung. Der zu fördernde Kältemittelvolumenstrom verhält sich annähernd umgekehrt proportional zum Saugdruck des Kältemittels. Die Wahl eines Kältemittels mit einem höheren Saugdruck bei der gewünschten Kühltemperatur erfordert in der Regel einen geringeren Kältemittelvolumenstrom, da die Sauggasdichte höher ist.

Gleichzeitig ist die kritische Temperatur des Kältemittels zu berücksichtigen. Beim konventionellen Kaltdampfkomppressionskreislauf sollte die Verflüssigungstemperatur deutlich unterhalb der kritischen Temperatur liegen. Dadurch wird – bei vollständiger Verflüssigung des Kältemittels – sichergestellt, dass der Anteil des an im Expansionsventil entstehenden Dampfs auf ein Minimum reduziert wird.

Die Molmasse bestimmt nicht nur die Gasdichte des Kältemittels und damit den vom Verdichter zu fördernden Kältemittelvolumenstrom, sondern auch die Schallgeschwindigkeit des Gases, welche die Strömungsgeschwindigkeit begrenzt, die in Leitungen, Ventilen und an den Verdichteranschlüssen bei vertretbaren Druckverlusten nicht überschritten werden darf. Leichte

2 Thermodynamische Eigenschaften von natürlichen Kältemitteln

Moleküle wie Ammoniak können höheren Gasgeschwindigkeiten ausgesetzt werden, ohne dass es zu einem größeren Druckverlust kommt.

Im folgenden Abschnitt werden die thermodynamischen Eigenschaften der natürlichen Kältemittel verglichen.

In Abbildung 2.1 wird die spezifische, massebezogene latente Verdampfungsenthalpie verschiedener natürlicher Kältemittel verglichen. Die Enthalpieänderung von Wasser ist etwa doppelt so groß wie die von Ammoniak und sechsmal so groß wie die von Propan. Dadurch verringert sich der für eine bestimmte Kälteleistung erforderliche Massenstrom.

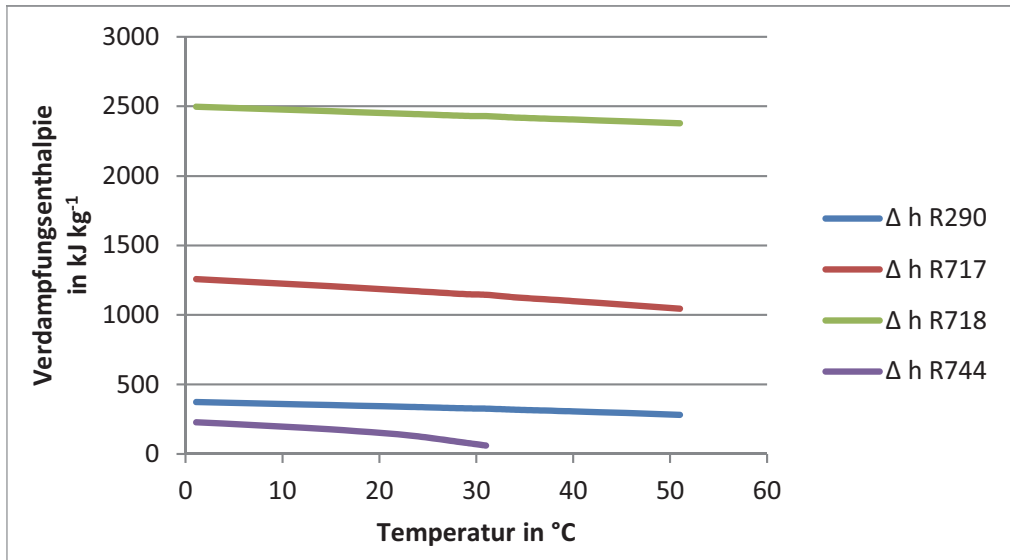


Abbildung 2.1 Latente Verdampfungsenthalpie in Abhängigkeit von der Temperatur. Die kritische Temperatur von CO₂ beträgt 31 °C, d. h., oberhalb dieser Temperatur findet keine Phasenumwandlung statt, sodass es für CO₂ oberhalb dieser Temperatur keine Verdampfungswärme gibt.

Da für die Größe eines Verdichters weniger der Massenstrom des Kältemittels ausschlaggebend ist als der Volumenstrom, ist auch das spezifische Volumen der genannten Kältemittel am Verdichtereintritt, d. h. in erster Näherung das spezifische Volumen des gesättigten/überhitzten Dampfs, von Bedeutung (siehe Abbildung 2.2). Mithilfe des spezifischen Volumens und der latenten Verdampfungsenthalpie kann der spezifische Volumenstrom pro kW Kälteleistung bestimmt werden (siehe Abbildung 2.3).

Das im Vergleich zu den anderen Kältemitteln überdurchschnittlich hohe spezifische Volumen von Wasser resultiert aus dem niedrigen Dampfdruck von Wasser bei den in Kälteanlagen notwendigen Temperaturen. Dieser ist bei Wasser deutlich niedriger als bei allen anderen Stoffen, siehe Abbildung 2.4. Bei ähnlich niedrigen Dampfdrücken würden auch die anderen Kältemittel entsprechend hohe Volumenströme erfordern. Diese niedrigen Drücke treten jedoch mit anderen Kältemitteln nicht bei den Temperaturen auf, die in Kälteanlagen herrschen.

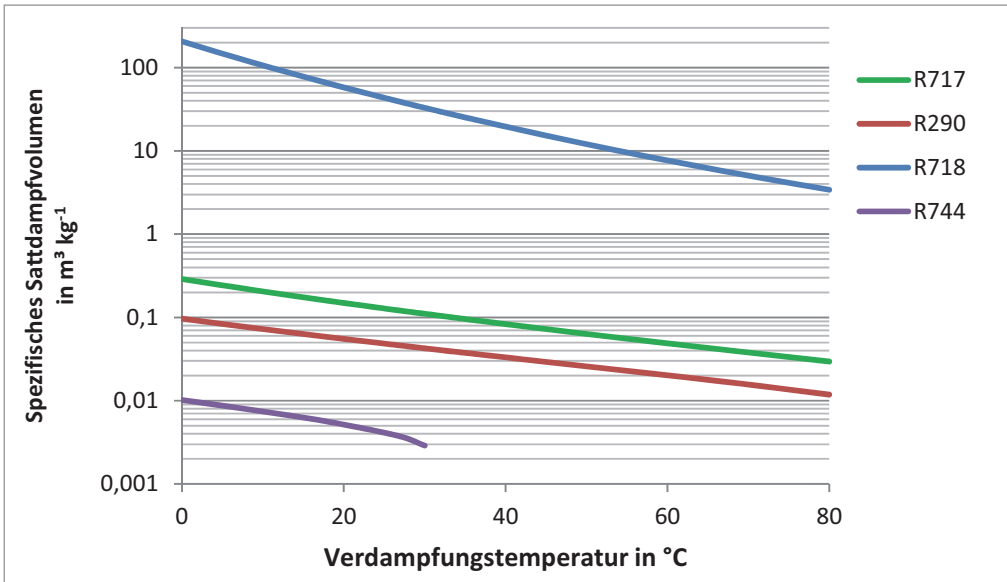


Abbildung 2.2 Spezifisches Volumen des Dampfs im Sättigungszustand, d. h. auf den Taulinien, für Ammoniak (R717), Propan (R290), CO₂ (R744) und Wasser (R718). (Der kritische Punkt von CO₂ liegt bei 31 °C, sodass oberhalb dieser Temperatur kein gesättigter CO₂-Dampf existiert.)

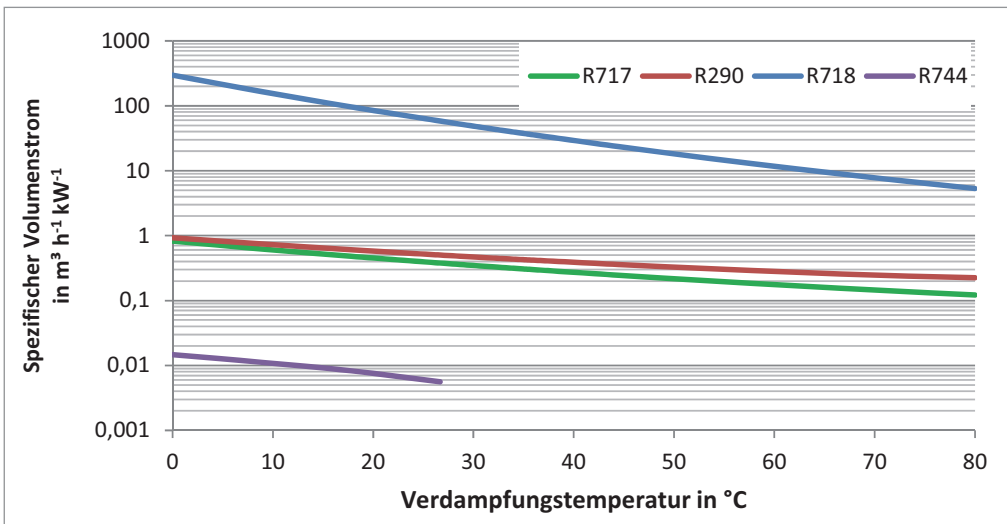


Abbildung 2.3 Spezifischer Volumenstrom pro kW Kälteleistung für Ammoniak (R717), Propan (R290), CO₂ (R744) und Wasser (R718). (Der kritische Punkt von CO₂ liegt bei 31 °C, sodass oberhalb dieser Temperatur kein gesättigter CO₂-Dampf existiert.)

2 Thermodynamische Eigenschaften von natürlichen Kältemitteln

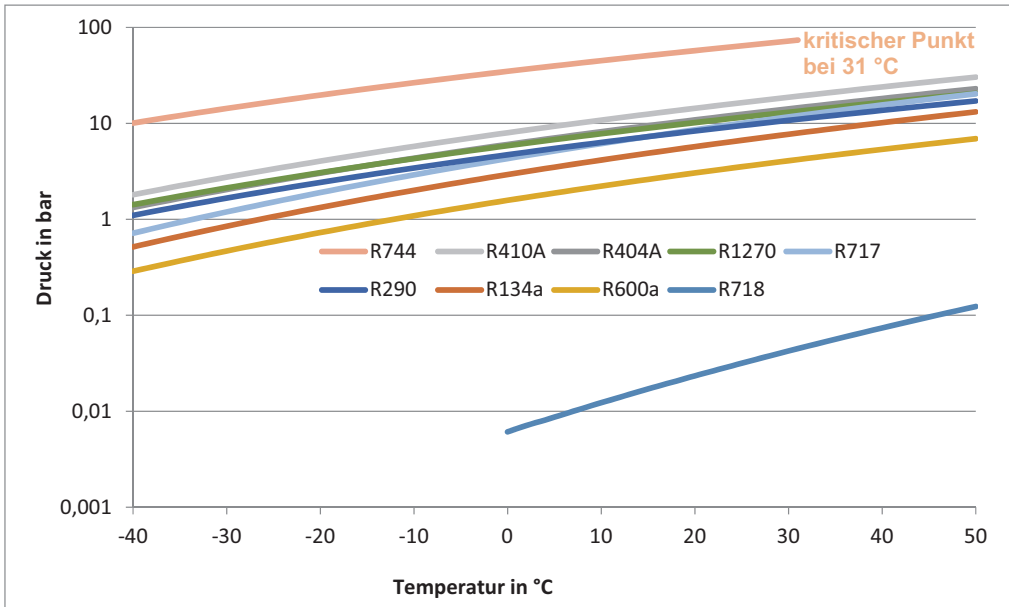


Abbildung 2.4 Dampfdruckkurven verschiedener Kältemittel. (Der kritische Punkt von CO_2 liegt bei 31 °C, sodass oberhalb dieser Temperatur kein gesättigter CO_2 -Dampf existiert.)

Eine weitere Besonderheit bei Wasser als Kältemittel sind die im Vergleich zu den anderen natürlichen Kältemitteln ca. zwei- bis dreimal so großen Druckverhältnisse, die der Verdichter aufbringen muss (siehe Abbildung 2.5), wengleich die absoluten Druckunterschiede zwischen Verdampfer und Verflüssiger bei Wasser sehr viel kleiner sind als bei allen anderen natürlichen Kältemitteln.

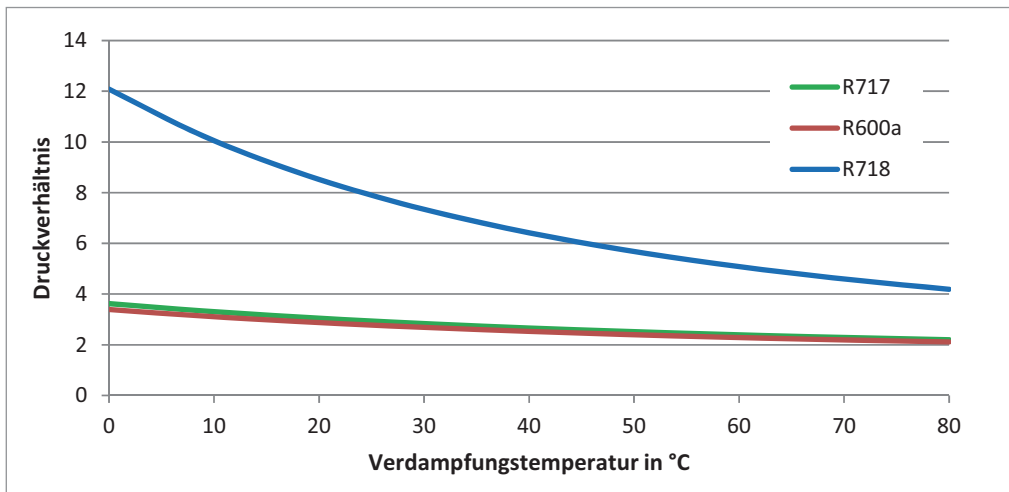


Abbildung 2.5 Druckverhältnis zwischen Verflüssigungs- und Verdampfungsdruck verschiedener Kältemittel. (Verflüssigungstemperatur 40 K oberhalb der Verdampfungstemperatur, der kritische Punkt von CO_2 liegt bei 31 °C, daher ist keine Kurve für CO_2 eingezeichnet.)

Das entscheidende Kriterium für jede Kälteanwendung ist jedoch nicht der Druck des Kältemittels, sondern die erforderliche Temperatur im Verdampfer. So führt CO_2 mit seinen vergleichsweise hohen Drücken bei einer gegebenen Betriebstemperatur zu sehr kompakten Kälteanlagen, während Wasser mit seinen sehr niedrigen Drücken sehr große Verdichter-, Komponenten- und Rohrleitungsdimensionen erfordert.

Für die Auslegung von Verdampfern ist der Druck, der auf das Kältemittel wirkt, wichtig. Dieser Druck kann durch eine Flüssigkeitssäule am Verdampfereintritt entstehen oder durch eine Pumpe erzeugt werden. In beiden Fällen wird das Sieden des Kältemittels unterdrückt, bis entweder der Druck auf den Sättigungspunkt gesunken oder die Temperatur entsprechend gestiegen ist. Diese statische Druckhöhe bewirkt eine Unterkühlung der Flüssigkeit und erschwert deren Verdampfung. Aufgrund der niedrigen Dampfdrücke und der relativ hohen Dichte von flüssigem Wasser sind die Auswirkungen einer Flüssigkeitssäule (statische Druckhöhe) auf die Siedetemperatur von Wasser wesentlich größer als bei anderen Kältemitteln, wie in Abbildung 2.6 dargestellt ist.

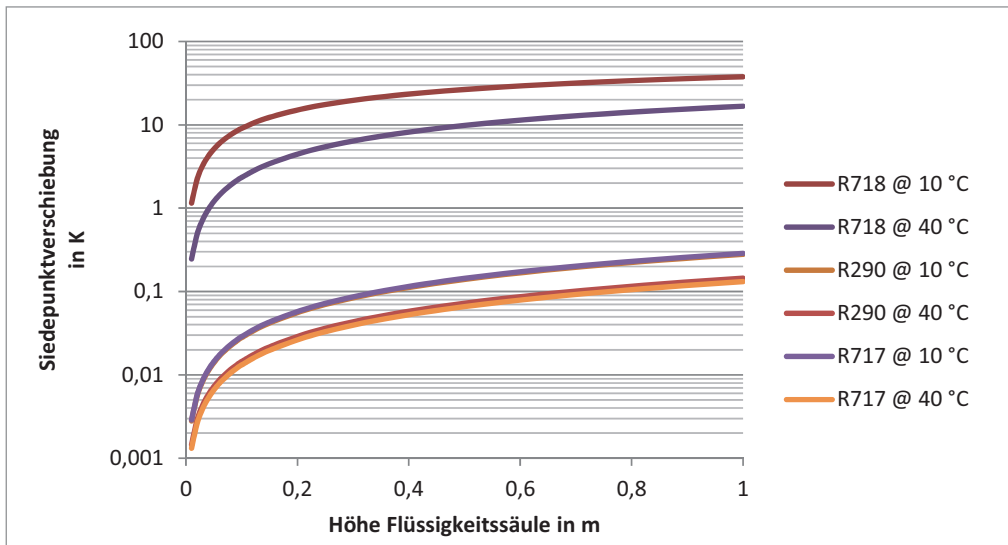


Abbildung 2.6 Siedepunktverschiebung von Ammoniak (R717), Propan (R290) und Wasser (R718) in Abhängigkeit vom statischen Druck auf das Kältemittel (Flüssigkeitssäule)

Sowohl die spezifische Wärmekapazität als auch die Wärmeleitfähigkeit der Flüssigkeit haben einen wesentlichen Einfluss darauf, wie sich das Kältemittel im Verdampfer verhält. Wasser (R718) hat eine der höchsten spezifischen Wärmekapazitäten aller natürlich vorkommenden Fluide (siehe Abbildung 2.7). Lediglich Ammoniak (R717) hat eine noch höhere spezifische Wärmekapazität. Nur Flüssigkeiten in der Nähe des kritischen Punkts, z. B. CO_2 (R744) in Abbildung 2.7, weisen lokal höhere Werte auf.

Abbildung 2.8 zeigt die Wärmeleitfähigkeit verschiedener flüssiger natürlicher Kältemittel. Die Wärmeleitfähigkeit von Wasser ist die höchste, gefolgt von Ammoniak. Eine hohe Wärmeleitfähigkeit gewährleistet eine gute Wärmeleitung durch die Flüssigkeit im Wärmeübertrager.

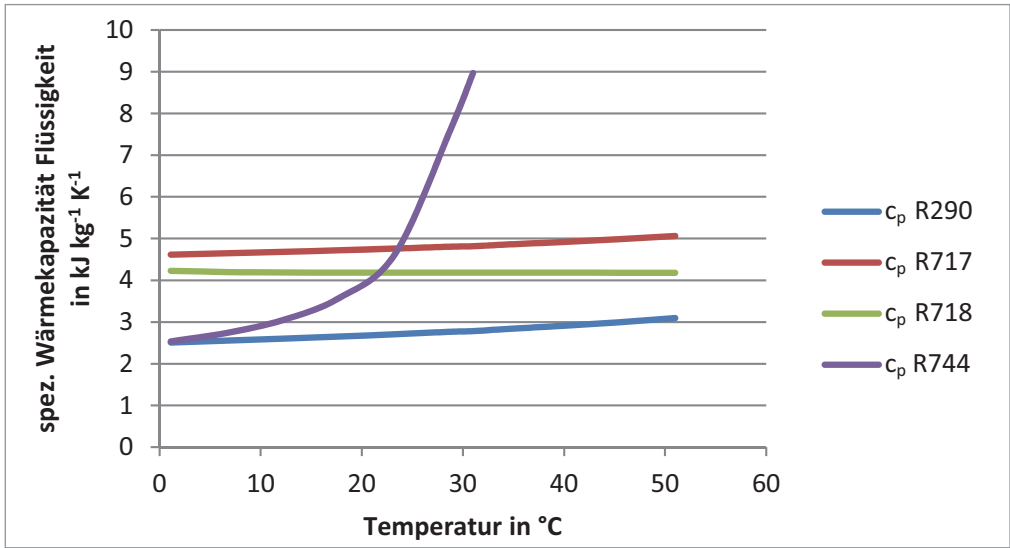


Abbildung 2.7 Spezifische Wärmekapazität von flüssigen natürlichen Kältemitteln für Ammoniak (R717), Propan (R290), Wasser (R718) und Kohlendioxid (R744)

Die Kombination aus hoher spezifischer Wärmekapazität und hoher Wärmeleitfähigkeit deutet auf eine gute Wärmeübertragung in Verdampfern und Verflüssigern hin. Insbesondere Ammoniak und Wasser, aber auch Propan und Kohlendioxid zeichnen sich hier durch gute Werte aus – besser als die meisten HFKW-Kältemittel.

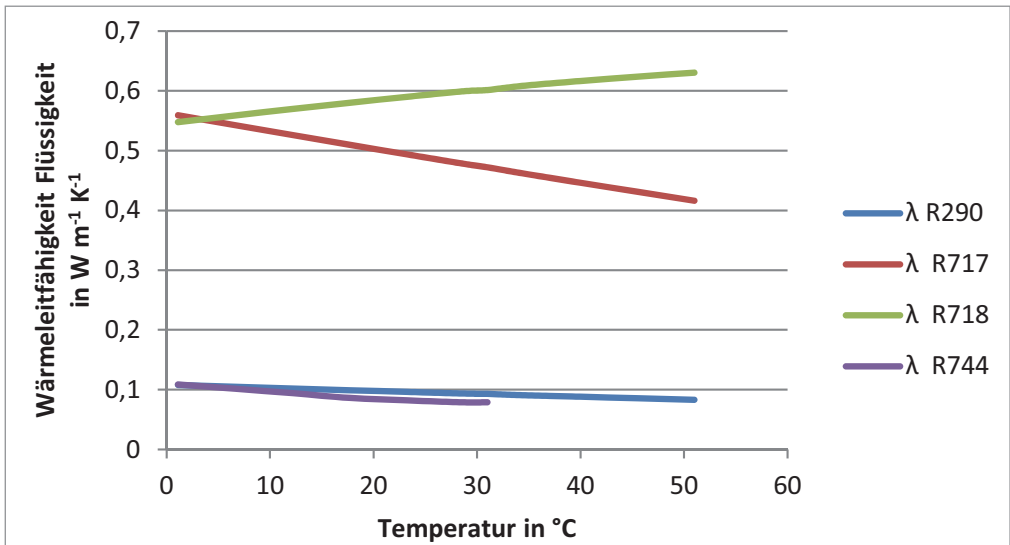


Abbildung 2.8 Wärmeleitfähigkeit von flüssigen natürlichen Kältemitteln für Ammoniak (R717), Propan (R290), Wasser (R718) und Kohlendioxid (R744)

4.3.1.3 Kältemittel-Pumpen-Umlaufbetrieb

Werden an eine Ammoniak-Kälteanlage mehrere Verdampfer angeschlossen, die über eine größere Fläche verteilt sind (z. B. in einem Kühlhaus), so wird die Anlage in der Regel für den Kältemittel-Pumpenbetrieb ausgelegt. Allerdings verwenden einige Hersteller auch Direktexpansion für Systeme mit mehreren Verdampfern. Die Verdampfer sind an ein Rohrnetz angeschlossen. Dieses Netz besteht aus einer Vorlauf- und einer Rücklaufleitung und ist mit dem Niederdruck-Flüssigkeitsabscheider (LP) verbunden. Mithilfe einer oder mehrerer Kältemittelpumpen wird das flüssige Kältemittel kontinuierlich durch die Leitungen gepumpt und steht so den Verdampfern zur Verfügung. Ein vereinfachtes Fließschema ist in Abbildung 4.13 dargestellt. Die Verdampfer sind mit einem elektrisch gesteuerten Magnetventil auf der Eintrittsseite der Flüssigkeit ausgestattet. Dieses öffnet bei Kältebedarf und das flüssige Kältemittel strömt

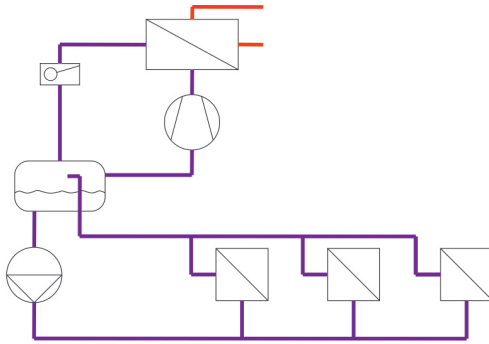


Abbildung 4.13 Pumpen-Umlaufbetrieb

synthetischen Kältemitteln trotz der erhöhten Umwälzraten nur relativ kleine Kältemittelpumpen und Armaturen benötigt. Die Investitionskosten für Pumpen, Rohre, Armaturen usw. sind dadurch geringer, gleichzeitig sind die Betriebskosten der Umwälzpumpen kleiner als bei synthetischen Kältemitteln.

durch den Verdampfer. Die Durchflussrate ist dabei um ein Vielfaches höher als die tatsächlich benötigte Kältemittelmenge. In der Praxis hat sich hierbei ein Multiplikationsfaktor des Massendurchflusses zwischen 3 und 5 bewährt. Man spricht auch in diesem Fall von einem überfluteten Verdampfungssystem. Die Umwälzrate sollte jedoch nicht zu hoch sein, da sie den Energiebedarf für die Pumpe(n) unnötig erhöht und die Energieeffizienz der Ammoniakanlage insgesamt verringert.

Aufgrund der sehr hohen Verdampfungsenthalpie von Ammoniak werden gegenüber

4.3.1.4 Zweistufige Anlagen

Besonders dann, wenn große Temperatur- bzw. Druckdifferenzen überwunden werden müssen, bietet sich der Einsatz von zweistufigen Systemen an.

Um das Verdichtungsverhältnis und die Heißgastemperatur zu begrenzen, sollte bei tiefen Verdampfungstemperaturen oder bei hohen äußeren Druckverhältnissen ein zweistufiger Verdichtungsprozess gewählt werden. Dadurch werden bessere Anlagenbedingungen und vor allem bessere Leistungszahlen erzielt. Für den Aufbau und die Konstruktion des zweistufigen Systems muss zwischen Anlagen mit Hubkolben- und Anlagen mit Schraubenverdichtern unterschieden werden. Besonders bei Hubkolbenverdichtern ist hierbei wichtig, dass das Heißgas (in Abbildung 4.14 dargestellt) nach der ersten Verdichtungsstufe zunächst rückgekühlt wird und erst dann in die zweite Verdichtungsstufe geführt wird. Die Rückkühlung erfolgt durch z. B. Einspritzung von flüssigem Kältemittel in einen Raum zwischen der ersten und zweiten Verdichtungsstufe. Hierbei ist darauf zu achten, dass es zu keiner Kondensatbildung in diesem Zwischenraum kommen kann. Eine Möglichkeit, um das Kondensationsrisiko zu verringern, ist der Einsatz

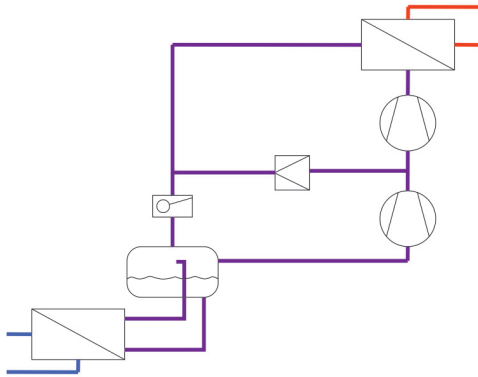


Abbildung 4.14 Zweistufige Verdichtung mit Kältemiteleinstritzung

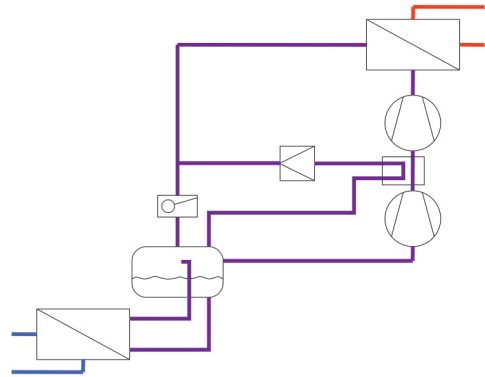


Abbildung 4.15 Zweistufige Verdichtung mit Kältemiteleinstritzung und Wärmeübertrager

eines zusätzlichen Wärmeübertragers. Diese Variante (Abbildung 4.15) wird in Anlagen mit synthetischen Kältemitteln häufig eingesetzt, ist in Ammoniakanlagen jedoch nicht üblich.

In Anlagen, die mit Schraubenverdichtern ausgeführt werden, ist die Zwischenkühlung des Gases weniger kritisch, weil die Gastemperatur auch durch die Öleinspritzung im Verdichter reduziert werden kann. Es empfiehlt sich jedoch, auch hier das Flashgas der ersten Entspannungsstufe durch den Hochdruck(HD)-Verdichter abzusaugen.

4.3.1.5 Zweistufige Entspannung

Üblicherweise wird bei einer zweistufigen Entspannung das Flashgas der ersten Entspannungsstufe mit vom HD-Verdichter abgesaugt und unterstützt damit die Kühlung des Sauggases der HD-Stufe. Häufig wird diese Schaltung (Abbildung 4.16) mithilfe einer Mitteldruckflasche (MDF) zwischen ND- und HD-Stufe ausgeführt.

Der Druck zwischen den beiden Verdichterstufen (Mitteldruck p_i) muss jeweils anlagenbezogen bestimmt werden und ist abhängig von Saug- und Verflüssigungsdruck sowie von der Auslegung der beiden Druckstufen.

Unabhängig von der thermischen Optimierung des Verdichtungsprozesses kann durch die mehrstufige Entspannung auch der Energiebedarf gesenkt werden. In Abbildung 4.17 ist ein entsprechendes log p,h -Diagramm für eine zweistufige Anlage (Pkt. 6 bis Pkt. 9, Pkt. 9 bis Pkt. 10) mit Mitteldruckflasche (Pkt. 8, Pkt. 9) dargestellt. Deutlich zu erkennen ist der reduzierte Flashgasanteil bei der Entspannung von der Mitteldruck- zur ND-Stufe (Pkt. 9 bis Pkt. 10). Der Flashgasanteil der ersten Entspannungsstufe wird direkt vom Hochdruckverdichter abgesaugt und muss somit nicht über beide Verdich-

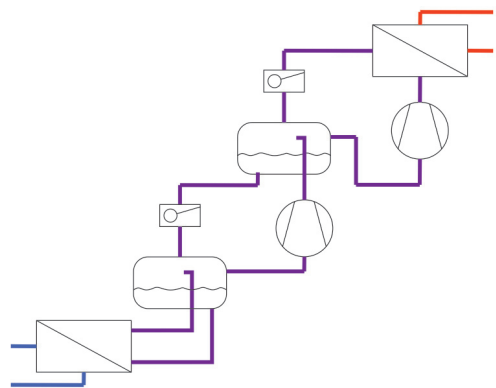


Abbildung 4.16 Zweistufige Entspannung und Verdichtung mit Mitteldruckflasche

terstufen geführt werden, was die Verdichterenergie reduziert und damit die Energieeffizienz der Kälteanlage erhöht.

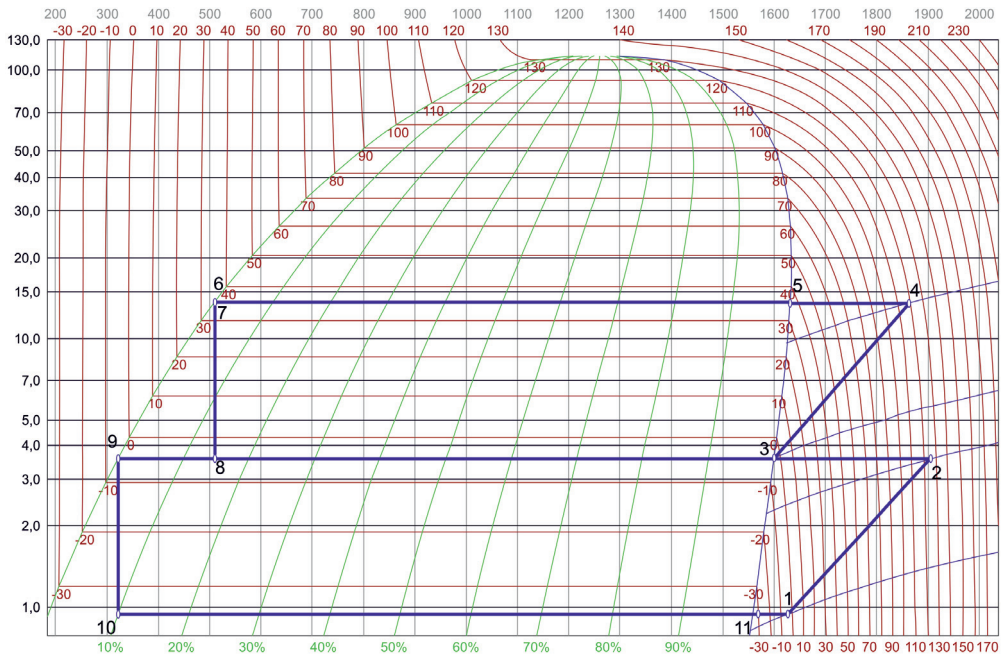


Abbildung 4.17 log p,h-Diagramm für zweistufige Verdichtung mit Mitteldruckflasche

4.3.1.6 Schraubenverdichter mit ECO

Mit Schraubenverdichtern kann ein ähnlicher, technisch etwas einfacherer Prozess abgebildet werden. Die heute üblicherweise eingesetzten Schraubenverdichter sind mit einem zusätzlichen „ECO“-Anschlussstutzen ausgestattet. An diesem Stutzen steht bei Volllastbetrieb des Verdichters ein Zwischendruck (Economizer-Druck) an. Das an diesem Stutzen angesaugte Gas wird im Verdichtungsraum mit dem Hauptgasstrom gemischt und auf Hochdruck verdichtet. Die hierfür notwendige zusätzliche Antriebsenergie ist im Verhältnis zu der zusätzlich erzeugten Kälteleistung gering. Ähnlich wie in Kapitel 4.3.1.4 beschrieben kann hier ein Zwischendruck eingebunden werden. Man spricht hier von einer Economizer-Schaltung. In Ammoniakanlagen wird üblicherweise eine „open flash“-Schaltung gewählt (Abbildung 4.18).

Alternativ ist die Unterkühlung des flüssigen Kältemittels über einen zusätzlichen Wärmeübertrager möglich (Abbildung 4.19). Diese Variante wird in der Ammoniaktechnik jedoch sehr selten verwendet.

Beiden Varianten ist gemein, dass ein Teil des flüssigen Kältemittels bei Economizerdruck verdampft, um damit den verbleibenden Rest der Kältemittel-Flüssigkeit abzukühlen. Sind große Druckdifferenzen zwischen Saug- und Hochdruck zu überwinden, kann der COP um ca. 20 % verbessert werden. Hierbei steigt die Antriebsenergie zwar um ca. 10 %, die Kälteleistung wird aber gleichzeitig um ca. 30 % gesteigert. Bei kleineren Druckdifferenzen stellt sich tendenziell der gleiche Effekt ein, jedoch sind die Auswirkungen nicht so ausgeprägt,

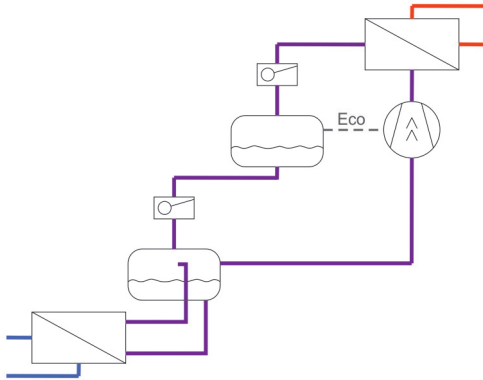


Abbildung 4.18 Zweistufige Entspannung mit „Open flash“-Mitteldruckflasche am Economizer

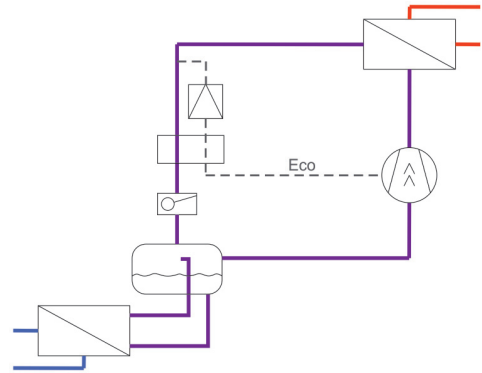


Abbildung 4.19 Kältemittelunterkühlung mit Wärmeübertrager am Economizer

sodass der Gesamt-COP nahezu unverändert bleibt. Es ist deshalb im Einzelfall abzuwägen, ob sich die höheren Investitionskosten für ein Economizersystem gegenüber den geringeren Energiekosten amortisieren. Darüber hinaus ist die schlechtere Energiebilanz von Economizer-Schraubenverdichtern im Teillastbereich zu berücksichtigen.

Auch sollte bedacht werden, dass der Energiebedarf vieler Kälteanlagen aufgrund mangelhafter Wartung wesentlich höher ist als eigentlich notwendig. Deshalb werden hocheffiziente Systeme langfristig nur bei ordentlicher Pflege und Instandhaltung die berechneten und geforderten Leistungszahlen erreichen.

4.3.2 Komponenten

4.3.2.1 Verdichter

Im Ammoniak-Anlagenbau werden überwiegend offene Kolben- und Schraubenverdichter (oft als „offene Kompressoren“ bezeichnet, siehe Abbildung 4.20) eingesetzt. Die zur Verfügung stehenden Modelle haben eine theoretische Förderleistung zwischen ca. 10 und 15.000 m³/h. Dies entspricht im Bereich der Klimakälte in etwa einer Kälteleistung von 10 bis 15.000 kW.

Große Verdichter – mit einem Volumenstrom von über 500 m³/h – werden von den Herstellern in der Regel direkt für den Ammoniakeinsatz konstruiert.

Verdichter im Leistungsbereich zwischen 10 und 200 m³/h werden oft auch für andere Kältemittel eingesetzt und von den Herstellern deshalb für den Einsatz mit Ammoniak entsprechend adaptiert.

Die Auswahl des Verdichters ist von vielen Faktoren abhängig. Maßgeblich sind zunächst die benötigte Kälteleistung und die zugehörigen Einsatzbedingungen (p, t, ...) sowie der Wirkungsgrad des Verdichters. Aber auch viele weitere Faktoren, wie bspw. das Teillastverhalten oder die Schallemission, sind zu berücksichtigen.

Weiterhin muss bei der Auswahl die Wirtschaftlichkeit über die vorgesehene Laufzeit betrachtet werden. Dabei sind die Investitionskosten und vor allem auch die Kosten für Betrieb, Service,

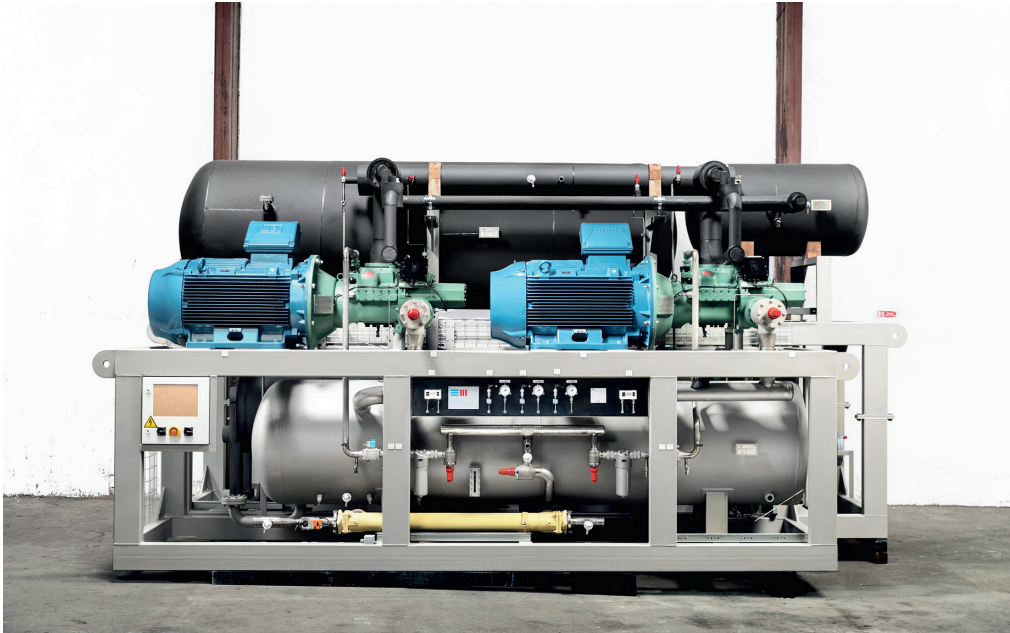


Abbildung 4.20 Ammoniak-Schraubenverdichter-Verbund mit liegendem Ölabscheider (© EM Polar)

Wartung und Instandhaltung zu berücksichtigen. Meist liegen die Investkosten für einen Kolbenverdichter deutlich unter denen eines Schraubenverdichters, die Wartungskosten für einen Kolbenverdichter sind in der Regel jedoch wesentlich höher. In diesem Zuge sind auch die Kosten für notwendige Zusatzkomponenten wie bspw. hochwertige Ölabscheider oder Ölkühlsysteme zu betrachten.

Der Einsatz von voll- oder halbhermetischen Verdichtern, die für synthetische Kältemittel konstruiert sind, ist vor allem aufgrund der eingesetzten Kupferwerkstoffe (insbesondere in der Motorwicklung) bei Ammoniak nicht möglich. Mittlerweile werden jedoch von einzelnen Herstellern auch halbhermetische Schraubenverdichter (Aluminium-Motorwicklung) für Ammoniak angeboten. Die ersten Erfahrungen hierzu sind vielversprechend und es bleibt zu beobachten, wie sich diese Verdichter auf lange Sicht bewähren werden.

Seitens der Hersteller werden viele Sonderbauformen für Ammoniak Anwendungen angeboten. So stehen z. B. Verdichter für Wärmepumpenanwendungen (hohe Kondensationstemperaturen und damit hohe Drücke) mit verstärkten Gehäusen zur Verfügung. Eine andere Sonderbauform sind zweistufige Verdichter, in denen das Kältemittel in zwei hintereinanderliegenden Stufen verdichtet wird. Sind hohe Druckdifferenzen zu überwinden, bietet sich der Einsatz dieser zweistufigen Kolbenverdichter mit einer Zwischenkühlung an.

4.3.2.2 Wärmeübertrager zur Luftkühlung

Wesentlichen Einfluss auf die Baugröße und -form von Wärmeübertragern hat die spezifische Wärmeübertragungsleistung durch die verwendeten Werkstoffe.

5.2 Einflüsse von CO₂ auf Gesundheit, Anlagensicherheit und Umwelt

Gesundheit

Im Fall einer Leckage verdrängt CO₂ Luft. Anders als beispielsweise bei herkömmlichen HFCKW und HFCKW tritt bei einer CO₂-Leckage kein direkter Sauerstoffmangel auf. Jedoch sind das Entweichen von CO₂ und die Konzentration in der direkten Umgebung von Personen eine Herausforderung.

Beim Stoffwechsel in menschlichen Zellen entsteht CO₂, das über die Lunge an die Umgebung abgegeben wird. Wenn die eingeatmete Luft eine höhere als die normale Konzentration von CO₂ in der Umgebung (etwa 400 ppm) hat, wird der CO₂-Gehalt des Bluts ansteigen und der pH-Wert des Bluts wird reduziert. Dies beeinflusst unter anderem die Atemfrequenz und Gehirnfunktion und kann schon bei niedrigen Konzentrationen tödlich sein, selbst wenn ausreichend Sauerstoff²⁾ in der Luft vorhanden ist.

In der Literatur findet man viele Beschreibungen, welche Auswirkungen das Inhalieren von CO₂-haltiger Luft hat. Die Wirkung ist abhängig von der Konzentration, wie in Tabelle 5.1 dargestellt.

CO₂ ist in niedrigen Konzentrationen nicht giftig, es ist lebensmittelrechtlich zugelassen und deklarationsfrei. Nach DIN EN 16798-3 kann man von einem guten Innenklima sprechen, wenn die CO₂-Konzentration der Raumluft unter 800 ppm ist. Wie in Tabelle 5.1 beschrieben, liegt der maximale Arbeitsplatzgrenzwert (8 h) bei 5.000 ppm (0,5 Vol.-%). Als Spitzenbegrenzung ist dreimal pro Schicht eine Konzentration von 10.000 ppm (Momentanwert) für die Dauer von je 60 Minuten zulässig. Ab 50.000 ppm wird es lebensgefährlich, wenn Personen nicht innerhalb von 30 Minuten den Bereich verlassen können. Deshalb liegt die Grenze für die akute Gesundheitsgefährdung (IDLH)³⁾ bei 5 % (50.000 ppm).

ppm	gesundheitliche Auswirkungen
424	durchschnittlicher Anteil in der Atmosphäre (Stand Mai 2023)
< 800	DIN EN 16798-3: gute Raumluftqualität
5.000 (0,5 Vol.-%)	Arbeitsplatzgrenzwert (AGW) Grenzwert 8 Stunden, gewichteter Durchschnitt
10.000	kurzzeitiger Belastungsgrenzwert (Deutschland) 60 min, dreimal pro Schicht
20.000	50 % höhere Atemfrequenz! kann die Leistungsfähigkeit der Atmung beeinflussen und Reizungen gefolgt von Störungen des zentralen Nervensystems verursachen
30.000	100 % höhere Atemfrequenz nach kurzzeitiger Belastung
50.000	sofortige Gefahr für Leben und Gesundheit (IDLH) Verlassen des Bereich nach einer Belastungszeit von 30 Minuten ohne irreparable Gesundheitsschäden
100.000	niedrigste Todeskonzentration, wenige Minuten verursachen Bewusstlosigkeit
200.000	Berichte von Todesfällen
300.000	führt schnell zu Bewusstlosigkeit und Krämpfen, Tod

Tabelle 5.1 Gesundheitliche Auswirkungen von unterschiedlichen CO₂-Konzentrationen

²⁾ CO₂-Konzentrationen in der Atemluft über 10 % sind tödlich, siehe Tabelle 5.1.

³⁾ IDLH – Immediate Danger for Life and Health. Tödlich, wenn eine Person nicht innerhalb von 30 min den Bereich der erhöhten Konzentrationen verlassen kann.

In den kältetechnischen Normen und Standards wird CO₂ sicherheitstechnisch der Klasse A1⁴⁾ zugeordnet, d. h., CO₂ ist klassifiziert als nicht toxisch und nicht brennbar. Deshalb darf es überall vorschriftsmäßig (z. B. DIN EN 378) in entsprechend ausgelegten Anlagen verwendet werden. Aufgrund der Sicherheitsklassifizierung A1 eignet es sich besonders für Direkteinspritzungsanlagen, die sich in öffentlichen Bereichen befinden (Supermärkte, Transportwesen etc.) bzw. in Haushalten (Warmwasserwärmepumpen) und für Anlagen, die besonders große Mengen an wertvollen Waren (Käse, Fisch, Fleisch etc.) kühlen bzw. einfrieren und dementsprechend große Mengen Kältemittel benötigen.

Eine Person, die hohen CO₂-Konzentrationen ausgesetzt war, wird sich normalerweise schnell wieder erholen, wenn sie an die frische Luft kommt. Dennoch sollte immer darüber nachgedacht werden, ob nicht doch ein Arzt hinzugezogen werden sollte. In schweren Fällen muss unbedingt ein Arzt konsultiert werden. Vergiftungen mit CO₂ haben keine Langzeitauswirkungen.

CO₂ gilt als geruchlos. Ein stechender Geruch kann jedoch bei sehr hohen Konzentrationen wahrgenommen werden. Bei der Auslegung von CO₂-Anlagen muss die Notwendigkeit eines Gasalarms nach dem gleichen Muster wie bei HFCKW-/HFKW-Anlagen beurteilt werden:

- Es muss ermittelt werden, ob die Gaskonzentration eine definierte Grenze überschreiten kann (praktischer Grenzwert, siehe unten sowie Tabelle 5.1), wenn die gesamte Kältemittelfüllmenge in einen Raum entweicht. Wenn dies nicht der Fall ist, muss kein CO₂-Alarm eingebaut werden.
- Wenn der Grenzwert überschritten werden kann, müssen CO₂-Gasdetektoren bzw. eine Alarmanlage in Räumen angebracht werden, die als Aufenthaltsraum gelten, einschließlich Kühl- und Gefrierräume. Wenn die CO₂-Konzentration Werte aufweist, die eine Lebensgefahr darstellen, müssen Gasmelder und Alarm auch in Räumen installiert werden, die nicht als Aufenthaltsräume gelten.
- Wenn die Räume ständig belüftet sind, sollte dies bei der Beurteilung der Notwendigkeit eines Alarmmelders berücksichtigt werden.

In der europäischen Kältenorm (DIN EN 378) wird der *praktische Grenzwert* für CO₂ auf 10 Gramm pro m³ Raumvolumen festgelegt, dies entspricht ca. 5,4 Vol-% oder 54.000 ppm bei 1 bar Atmosphärendruck und 20 °C.

Der Sollwert für den Gasdetektor muss in Bezug auf diesen Grenzwert der Norm mit einem ausreichend großen Sicherheitsabstand gewählt werden. Es wird empfohlen, den maximalen Sollwert auf 50 % des praktischen Grenzwerts zu reduzieren. Niedrigere Sollwerte können verwendet werden, um ggf. Kältemittelverluste zu reduzieren. Jedoch sollte man die Sollwerte immer hoch genug einstellen, damit Fehlalarme vermieden werden. Als Basis wird hier ein niedriger Alarmpegel („Warnung“) bei 5.000 ppm (0,5%) und ein hoher Pegel („Alarm“) bei 10.000 ppm (1 %) empfohlen. Wenn das Alarmsystem nur eine Stufe hat, werden 5.000 ppm gewählt.

CO₂ ist schwerer als Luft, daher sollten die Detektoren in Räumen niedrig montiert und vor eventueller Beschädigung geschützt werden.

Gasdetektoren, die in Verbindung mit CO₂-Anlagen verwendet werden, müssen die CO₂-Konzentration direkt messen. Ein Sauerstoffdetektor, der aufgrund eines Sauerstoffmangels alarmieren soll, kann eine Alarmgrenze von beispielsweise 18 % Sauerstoff haben. Wenn der Sauer-

⁴⁾ ASHRAE Klassifizierung von Kältemitteln: www.ashrae.org

stoff durch CO₂ verdrängt wird, könnte die CO₂-Konzentration bei diesem Sauerstoffgehalt (etwa 15 %) tödlich sein.

Da CO₂ als Kältemittel als umweltneutral⁵⁾ gilt, besteht in den Verordnungen kein Verbot, CO₂ direkt aus der Anlage an die Umgebung abzulassen. Jedoch sollte das Ablassen von Kältemittel nur im Freien bzw. ins Freie erfolgen. Überschreitet die Füllmenge den tatsächlichen Grenzwert, muss der Anlageninhalt immer ins Freie geleitet werden. Beim Ablassen von größeren Füllmengen muss kontrolliert werden, wohin das Gas von der Auslasstelle gelangen kann. Es muss sichergestellt sein, dass es nicht in Keller etc. abfließen oder sich in Senken im Gelände ansammeln kann. Das Ablassen muss so erfolgen, dass sich kein Trockeneis im Inneren der Anlage bildet und kein Trockeneis das Ausblasrohr bzw. den Ablassschlauch blockieren kann, vgl. Kapitel 5.9.2.

Nach dem Austritt von CO₂ in einem Raum muss dieser anschließend gut gelüftet werden. Außerdem muss die Konzentration vor dem Gewähren von freiem Zugang zum Raum gemessen werden. Der CO₂-Gehalt muss unter 5.000 ppm (Grenze der Langzeitexposition) und vorzugsweise unter 1.000 ppm liegen.

Umwelteinfluss

Kohlendioxid ist ein umweltfreundliches natürliches Kältemittel. Es hat keine negativen Auswirkungen auf die Ozonschicht⁶⁾. Der als Kältemittel verwendete Anteil an CO₂ (R744) hat im Vergleich zu den globalen CO₂-Emissionen (Verkehr, Industrie, Kraftwerke etc.) einen unbedeutend geringen Einfluss auf die Erderwärmung. CO₂ wird als Referenzfluid für die Angabe des relativen Treibhauspotenzials von alternativen Stoffen verwendet (GWP_{CO₂} = 1)⁷⁾. R744 wird größtenteils aus Industrieprozessen gewonnen, aus diesem Grund kann es als umweltneutral eingestuft werden. Die CO₂-Emissionen, um ein Kilogramm R744 für den Gebrauch in der Kältetechnik bereitzustellen, liegen im Bereich von 1 kg CO₂.

CO₂ ist nicht brennbar und wird oft als Löschmittel verwendet. Ab einer Konzentration von 10 Vol.-% erstickt es Feuer.

Anlagensicherheit

Im Betrieb der Kälteanlagen können Arbeitsdrücke auf der Hochdruckseite von über 100 bar auftreten [5-2]. Dies erfordert, dass die geltenden Regeln und Standards bei der Auslegung, der Auswahl der Komponenten und im Betrieb eingehalten werden. Durch Überfüllen einer Anlage können im Stillstand bei erhöhten Umgebungstemperaturen Drücke erreicht werden, die das Auslösen der Sicherheitsventile bewirken.

Im Fall des Öffnens eines Sicherheitsventils bildet sich Trockeneis. Trockeneis hat eine Oberflächentemperatur von -78,9 °C (Sublimationspunkt bei 0,981 bar). Es entsteht, wenn flüssiges CO₂ auf einen Druck von unter 5,18 bar (Trippelpunkt bei -56,6 °C) entspannt wird. Trockeneis kann Ventile und Rohre blockieren und erfordert deshalb entsprechende Erfahrungen und Sachkenntnis bei der Befüllung und Wartung der CO₂-Anlagen. Unter Atmosphärendruck ist Trockeneis sehr kalt und es besteht ein Risiko, dass sich im Stahl der Rohre und Komponenten Sprödbrüche bilden. Bei Hautkontakt mit Trockeneis kann es zu Kälteverbrennungen kommen [5-3].

⁵⁾ CO₂-Kältemittel wird hauptsächlich als Nebenprodukt aus industriellen Prozessen hergestellt.

⁶⁾ ODP – Ozone Depletion Potential = 0

⁷⁾ GWP – Global Warming Potential = Treibhauspotenzial

5.4.2 Temperaturverlauf im Gaskühler

5.4.2.1 Temperaturverläufe im Temperatur-Enthalpie-Diagramm (T,h-Diagramm)

Das Temperatur-Enthalpie-Diagramm (T,h-Diagramm) eignet sich zur Untersuchung des Temperaturverlaufs im Gaskühler. Das Diagramm für CO₂ ist in Abbildung 5.14 dargestellt. Die Abkühlung folgt einer Isobaren (konstanter Druck) von der Eintrittstemperatur bis zur Austrittstemperatur, z. B. entlang der 100-Bar-Kurve von 100 °C bis 25 °C, abhängig vom Temperaturniveau der Wärmesenke.

Die spezifische Wärmekapazität (c_p -Wert) des Mediums variiert mit der Temperatur. Das ist der Grund, weshalb die Temperatur nicht proportional zur Enthalpieänderung abnimmt (bzw. proportional der abgegebenen Wärmemenge). Die Abkühlkurve ist gekrümmt oder hat eine mehr oder weniger ausgeprägte S-Form. Die Abweichung von einer geraden Linie nimmt mit abnehmendem Gaskühlerdruck, besonders in der Nähe des kritischen Punkts zu. Hier flachen die Kurven ab und es erfolgt ein kontinuierlicher Übergang ins Zweiphasengebiet, wo die Druckkurven horizontal verlaufen.

Die spezifische Wärmekapazität drückt – definitionsgemäß – die Änderung der Enthalpie mit der Temperaturänderung aus ($c_p = \Delta h / \Delta t$). Die Steigung der Kurven im Diagramm entsprechen dem Kehrwert ($= \Delta t / \Delta h$). Wenn die Temperaturkurven abflachen, strebt der c_p -Wert gegen unendlich.

Wird die Wärme von Kühlluft oder -flüssigkeit aufgenommen, steigt die Temperatur des wärmeaufnehmenden Mediums proportional zur Wärmeaufnahme an, da die spezifische Wärmekapazität annähernd konstant und unabhängig von der Temperatur ist. Der Erwärmungsprozess des Kühlmediums wird also linear sein.

Der Verlauf der Temperaturkurven von CO₂ ist von großer Bedeutung für die Auslegung und Dimensionierung des Gaskühlers. Bei mangelndem Verständnis für diese thermischen Eigenschaften des CO₂-Gaskühlers

kommt es schnell zu falschen Annahmen bezüglich der Kühlleistung und der Gasaustrittstemperatur. Da jedoch die Leistung und Effizienz des Prozesses stark davon abhängt, dass diese Temperatur auch wirklich im realen Prozess erreicht wird, kann die Auslegung von Gaskühlern schwieriger sein als die entsprechende Dimensionierung von Verflüssigern in herkömmlichen Anlagen.

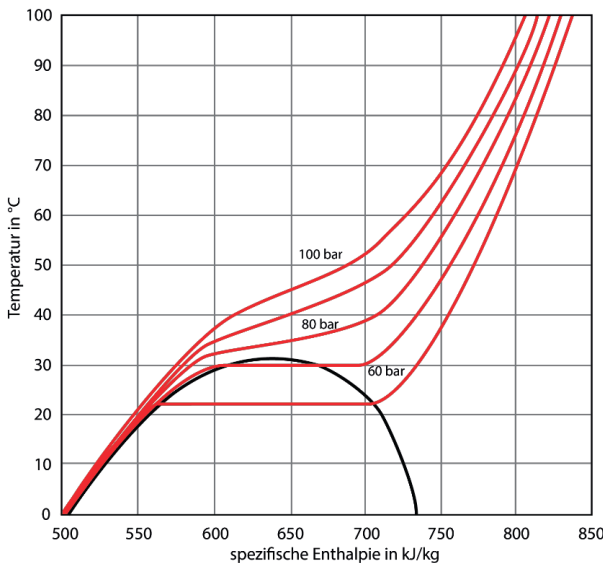


Abbildung 5.14 Temperatur-Enthalpie-Diagramm von CO₂

5.4.2.2 Pinch-Punkt in Gaskühlern

Am effizientesten ist ein paralleler Temperaturverlauf bei der Wärmeübertragung. In diesem Fall kann die Temperaturdifferenz durch eine Vergrößerung des Wärmeübertragers reduziert werden. Bei einer Abweichung von der Parallelität, wie hier bei einer linearen und nicht linearen Temperaturkurve, kann die Temperaturdifferenz nur so weit verringert werden, bis sich die Temperaturkurven berühren. Der Kontaktpunkt, oder in einem praktischen Fall der Punkt mit dem geringsten Temperaturunterschied zwischen zwei Medien, wird Pinch-Punkt genannt.

Der Pinch-Punkt kann entweder innerhalb des Gaskühlers (typischerweise bei niedrigen Drücken) oder am Austritt aus dem Gaskühler (typischerweise bei erhöhtem Hochdruck) liegen. Der Zusammenhang ist prinzipiell in Abbildung 5.15 dargestellt, in der neben den CO_2 -Temperaturkurven bei 100 bar bzw. 75 bar noch der Verlauf für die maximale Erwärmung des Kühlmediums im Gaskühler gezeigt wird.

Die Abszisse drückt die übertragene Heizleistung aus (Enthalpiedifferenz multipliziert mit dem Massenstrom), wodurch es möglich ist, die Verläufe für CO_2 und des Kühlmediums im selben Diagramm zu zeichnen.

Die Eintrittstemperatur des Kühlmediums ist $20\text{ }^\circ\text{C}$ (= 5 K geringer als die Austrittstemperatur des CO_2). Bei 100 bar ist es möglich, Wasser auf über $75\text{ }^\circ\text{C}$ zu erhitzen. Mit 75 bar ist das aufgrund des Pinch-Punkts in der Nähe des kritischen Punkts nicht möglich, selbst wenn die Eintrittstemperatur des Gases höher ist. In dem Fall können nur knapp $50\text{ }^\circ\text{C}$ erreicht werden.

Man beachte, dass die Grafik nicht den Temperaturverlauf über die Distanz im Gaskühler darstellt, dieser würde dann auf der Wasserseite ebenfalls einen nicht linearen Verlauf zeigen. Die Wasserseite zeigt deshalb ebenfalls einen nichtlinearen Verlauf.

Der Pinch-Punkt liegt in beiden Fällen innerhalb des Gaskühlers – sowohl bei 100 bar als auch bei 75 bar. Idealerweise sollte der Pinch-Punkt am kalten Ende des Gaskühlers liegen, siehe Kapitel 5.4.2.3. Die Temperaturdifferenz am kalten Ende kann nach vorgegebenen Kriterien, wie beispielsweise der optimalen Größe des Gaskühlers, ausgewählt werden und ist nicht abhängig von den Bedingungen innerhalb des Kühlers.

Die Platzierung des Pinch-Punkts kann auch durch den Kühlmedium-Massenstrom (in kg/s) beeinflusst werden. Je größer der Massenstrom, desto kleiner ist die Steigung der Heizkurve und desto größer die Wahrscheinlichkeit, dass der Pinch-Punkt am Ende liegt. Für einen Gegenstromwärmeübertrager kann dies überprüft werden, indem die Temperaturkurven wie in Abbildung 5.15 konstruiert werden.

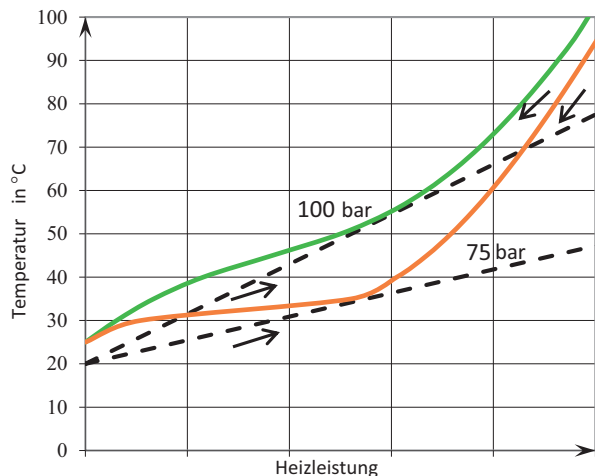


Abbildung 5.15 Beispiel für Temperaturkurven mit Pinch-Effekt in einem Gaskühler

5.4.2.3 Temperaturannäherung

Wie bei einem klassischen unterkritischen Prozess ist es für die Prozessgüte wesentlich, dass das Kältemittel vor der Drosselung eine möglichst niedrige Temperatur aufweist. In der Realität ist dies für den transkritischen CO₂-Prozess aufgrund der bereits erwähnten Drosselverluste sogar noch wichtiger. Wegen des Temperaturgleits ist es zusätzlich leichter, mit der CO₂-Gaskühleraustrittstemperatur die Einlasstemperatur des Kühlmediums zu erreichen, sofern der Prozess (Hochdruckseite) und der Gaskühler (Dimensionierung) richtig aufeinander abgestimmt sind. Die Temperaturdifferenz zwischen austretendem CO₂ und einströmendem Kühlmedium am kalten Ende des Gaskühlers wird als Temperaturannäherung (Δt_A) bezeichnet.

Die Temperaturannäherung ist ein Maß dafür, wie gut die Anlage auf den transkritischen Betrieb angepasst ist. Bei richtig dimensionierten Gaskühlern und geeignet gewähltem Gasdruck kann die Differenz auf 1–4 K sinken. Im einleitenden Beispiel in Abbildung 5.15 wurde die Temperaturannäherung mit 5 K angenommen. Die Bedeutung der korrekten Auswahl des Gaskühlerdrucks wird in Abbildung 5.16 und Abbildung 5.17 genauer dargestellt.

Abbildung 5.16 zeigt ein Beispiel für einen berechneten Temperaturverlauf im Gaskühler einer CO₂-Wärmepumpe für die Warmwasseraufbereitung, wobei der Gasdruck hier relativ niedrig ist (85 bar).

Die durchschnittliche Temperaturdifferenz ist aufgrund des Pinch-Punkts, der im Inneren des Wärmeübertragers liegt, begrenzt und das gasförmige CO₂ wird trotz der Kühlwassereingangstemperatur von 5 °C lediglich auf 32 °C abgekühlt. Die Temperaturannäherung am CO₂-Austritt (Δt_A) ist hoch (27 K). Die Anlage wird einen großen Drosselverlust, eine geringe spezifische Kälteleistung und folglich eine niedrige Leistungszahl aufweisen.

Durch die Erhöhung des Drucks im Gaskühler auf beispielsweise 100 bar werden die Bedingungen deutlich besser, wie in Abbildung 5.17 dargestellt. Die Abkühlkurve des CO₂-Gases ist weniger gekrümmt und der Pinch-Punkt hat sich zum kalten Ende des Gaskühlers verschoben. Bei einem solchen Temperaturverlauf kann die Temperaturannäherung am CO₂ Austritt (Δt_A)

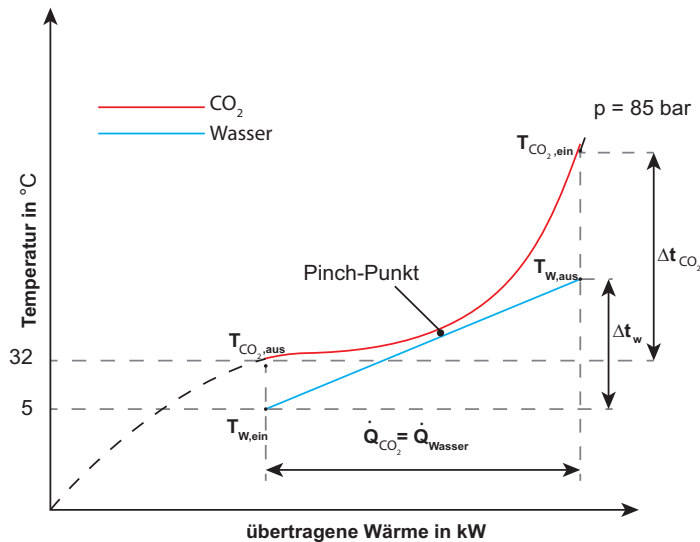


Abbildung 5.16
Temperaturverlauf in Gaskühler für die Wassererwärmung mit relativ geringem Gasdruck (85 bar). Pinch-Punkt liegt im Wärmeübertrager

6 Kohlenwasserstoffe als Kältemittel

Nina Schultz, Joachim Schadt

6.1 Einleitung

Kohlenwasserstoffe (KW) kommen natürlich auf der Erde vor. Sie werden seit Beginn des 20. Jahrhunderts als Kältemittel eingesetzt, als sich die Nutzung kompakter, industriell gefertigter Kühlschränke in Privathaushalten verbreitete. Heute gewinnen klimafreundliche und umweltschonende Kältemittel zunehmend an Bedeutung angesichts des globalen Treibhauseffekts und der gestiegenen Anforderungen, die Ressourcen nachhaltiger zu bewirtschaften.

Kohlenwasserstoffe eignen sich wie die anderen natürlichen Kältemittel für einen weiten Bereich von kältetechnischen Anwendungen. Häufig verwendete Kohlenwasserstoffkältemittel sind Ethan (R170), Propan (R290), Propen (R1270), n-Butan (R600) und Isobutan (R600a). Tabelle 6.1 zeigt die ASHRAE-Nummern und die chemische Formel für diese Kohlenwasserstoffe sowie für eine Auswahl fluorierter Vergleichskältemittel.

Kohlenwasserstoffverbindungen sind durch die Anzahl sowie die Anordnung ihrer C-, H- und Atome anderer Elemente geprägt. Man kann zwischen gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffverbindungen unterscheiden. In Molekülmodellen werden C-Atome tetraedrisch angeordnet und bilden C-Molekülstrukturen, deren äußere Bindungsstellen mit H-Atomen bzw. Atomen anderer Elemente besetzt sind. Zwischen benachbarten C-Atomen können entweder einfache oder Doppel- und Dreifachbindungen auftreten, wobei dann weniger andere Elemente gebunden werden können.

Tabelle 6.1 Chemische Formeln und R-Nummern von einigen Kohlenwasserstoffen (KW) und Fluorkohlenwasserstoffen (FKW)

ASHRAE Nr.	Chemische Formel	Kältemittel
R170	C_2H_6	Ethan
R290	C_3H_8	Propan
R600	C_4H_{10}	n-Butan
R600a	$CH(CH_3)_3$	Isobutan
R601	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$	n-Pentan
R1150	C_2H_4	Ethylen
R1270	$CH_2=CHCH_3$	Propen/Propylen
R134a	CH_2FCF_3	HFC-134a 1,1,1,2-Tetrafluorethan
R404A	CHF_2CF_3 CH_3CF_3 CH_2FCF_3	R-125/143a/134a (44/52/4 %) HFC-125 Pentafluorethan HFC-143a 1,1,1-Trifluorethan HFC-134a 1,1,1,2-Tetrafluorethan
R410A	CH_2F_2 CHF_2CF_3	R-32/125 (50/50 %) Difluormethan (R32) Pentafluorethan (R125)

Zum einen kommen bei ungesättigten Kohlenwasserstoffen mehrfache Bindungen zwischen C-Atomen vor, z. B. bei R1270. Zum anderen können sie noch andere Elemente an Außenstellen, z. B. Halogene bei FCKW, FKW und HFO [6-1] binden. R600a ist ein Isomer von R600 mit vier C-Atomen. Allgemein gesprochen kann man höherwertige, reine Kohlenwasserstoffe mit steigender Zahl an C-Atomen als instabilere Molekülstruktur annehmen. Jedoch sind Mehrfachbindungen zwischen C-Atomen vergleichsweise instabil, deswegen bildet beispielsweise R1270 mit seinen drei C-Atomen über einen etwa 30 % größeren Bereich mit Luftsauerstoff ein brennbares Gemisch als R600a mit vier C-Atomen: Bereiche, in denen sich brennbares Gemisch bilden kann, liegen etwa zwischen 1,8 Vol.-% (UEG R600a) und 8,5 Vol.-% (OEG R600a) gegenüber 1,8 Vol.-% (UEG R1270) und 11,2 Vol.-% (OEG R1270) im Mischungsverhältnis mit Luft.

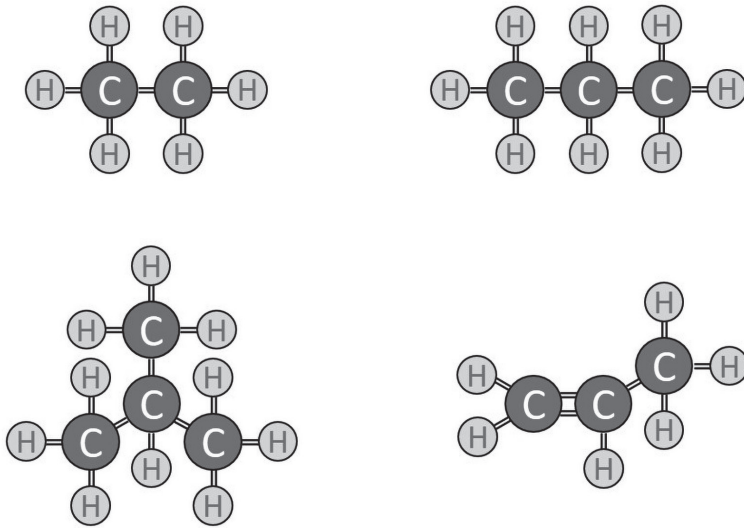


Abbildung 6.1

Schemaskizzen von Molekülstrukturen der gesättigten Kohlenwasserstoffe; von links oben im Uhrzeigersinn: Ethan, Propan, Propen, Isobutan

Gesättigte Kohlenwasserstoffe bestehen nur aus Kohlenstoff- und Wasserstoff-Atomen, d. h., keine anderen Elemente besetzen äußere Bindungsstellen. Zudem befinden sich zwischen den C-Atomen nur Einfachbindungen. Die niederwertigen Kohlenwasserstoffe sind ausreichend chemisch stabil bei Temperaturen und Drücken, die im Kaltdampfkompressionsprozess während Verdampfung, Verflüssigung und Verdichtung herrschen.

Kohlenwasserstoffe mit fünf oder mehr C-Atomen sind schwerer und verdampfen bei 1013,25 hPa (Normalsiedepunkt) oberhalb der Raumtemperatur. Sie sind Hauptbestandteile von Erdöl bzw. Erdgas. Als Rohstoff, um Kältemittel herzustellen, dient oft Flüssiggas – LPG. Anwendungen sind vielfältig und umfassen die Nutzung als Treib- und Brennstoff sowie die Verwendung in der chemischen Industrie [6-2].

Außer Pentan (R601) und Isopentan (R601a) für die Verwendung mit zentrifugalen Verdichtern bzw. Strömungsmaschinen, wie z. B. Turboverdichtern, sind schwerere Kohlenwasserstoffe zwar wenig von Interesse in der Kältetechnik; jedoch sind sie in Spuren in Kohlenwasserstoff-Kältemitteln enthalten. Weiterhin gewinnen R601 und R601a an Bedeutung als Kältemittel für Hochtemperatur-Wärmepumpen.

Kohlenwasserstoffe als Kältemittel sind üblicherweise von höherer Güte als entsprechende Stoffe für Verbrennungsprozesse, z. B. R290 verglichen mit Propan als Brennstoff [6-4]. Kältemittel sind im Regelfall nicht mit odorierenden Warnstoffen versetzt, wie Ethylmercaptan (welches einen aasigen, Eier ähnlichen Geruch ergibt), denn der darin enthaltene Schwefel kann eine bedenkliche Wirkung auf andere Stoffe im Kältemittelkreislauf haben und wird in relativ kurzer Zeit vom Kältemaschinenöl absorbiert.

In der Atmosphäre verfügen FCKW aufgrund des zugesetzten Chlors über ein Potenzial zum Abbau der Ozonschicht. FKW sind klimawirksam durch das darin enthaltene Fluor. Hydrofluorolefine (HFO) hingegen bilden in der Atmosphäre schnell Trifluoressigsäure (TFA) und gelangen dann über lokalen Niederschlag in den Wasserkreislauf, Boden und Untergrund [6-7]. TFA reichert sich in der Umwelt und in Organismen an. Zwar wirkt TFA bei Exposition erst in hohen Dosen toxisch, aber langfristige Wirkungen der vom Menschen neu in die Umwelt eingeführten Stoffe sind unerforscht. Weiterhin werden noch bis weit in die Zukunft keine Verfahren verfügbar sein, um die „forever chemicals“ abzubauen. Deswegen warnt unter anderem das deutsche Umweltbundesamt vor TFA [6-8].

ODP und GWP

Kohlenwasserstoffe haben kein Potenzial zum Abbau der Ozonschicht (ODP).

Außer für Ethan ($GWP_{100, R170} = 1,4$) zeigt Tabelle 6.2 für die anderen aufgeführten KW, dass ihre GWPs gegen Null gehen, im Gegensatz zu den vergleichsweise aufgeführten FKW. Der GWP drückt aus, welche CO_2 -äquivalente Wirkung ein Stoff in der Erdatmosphäre entfaltet. Dazu wird betrachtet, wie ein Stoff im Vergleich zu CO_2 die Strahlungsintensität der Sonne auf der Erde beeinträchtigt. GWP-Betrachtungen erfolgen über einen Zeithorizont (meist 20 oder 100 Jahre). Weiterhin kann ein direkter und indirekter GWP bestimmt werden, wobei der indirekte Wert einen weiten Bereich klimatischer Folgephänomene berücksichtigt, die von Stoffen in der Atmosphäre ausgelöst werden können [6-5]. Unter den gesättigten Kohlenwasserstoffen hinsichtlich seines sehr hohen Potenzials für indirekten GWP ist Methan, wie der Abschnitt über Photochemische Ozonbildung (POCP) beschreibt.

Bei Kältemitteln wird in Europa üblicherweise der direkte GWP_{100} über 100 Jahre angegeben, siehe Tabelle 6.2.

Tabelle 6.2 GWP-Werte einiger Kohlenwasserstoffe und fluorierter Vergleichskältemittel gemäß [6-1], über 20 und 100 Jahre betrachtet

Kältemittel	GWP20	GWP100
R50	85	30
R170	5,2	1,4
R290	<1	<1
R600a	<1	<1
R601	<1	<1
R1270	<1	<1
R134a	3810	1360
R404A	6600	4200
R410A	4400	2100

TEWI

Um den Beitrag zur Klimaerwärmung über den Lebenszyklus von Kältemaschinen und Kälteanlagen insgesamt zu bewerten, wird der TEWI (Total Equivalent Warming Impact) herangezogen. Mithilfe des TEWI, auch als „Life Cycle Climate Performance“ (LCCP) und „Life Cycle Warming Impact“ (LCWI) bezeichnet, wird zusammengefasst, wie viele „indirekte“ und „direkte“ CO₂-äquivalente Emissionen während der Lebenszeit eines Kälteanlagensystems in die Atmosphäre gelangen.

Indirekte Emissionen umfassen die im Lebenszyklus entstehenden Emissionen, z. B. um elektrische Energie aus fossilen Brennstoffen für den Betrieb der Anlage bereitzustellen. Wird der Lebenszyklus bewertet, so umfassen indirekte auch solche Emissionen, die bei der Herstellung von Komponenten, dem Recycling, der Entsorgung usw. entstehen. Direkte Emissionen betreffen das Entweichen von Kältemittel in die Atmosphäre beim Betrieb der Anlagen wie bei Leckage und beim Abblasen vom Sicherheitsventil zur Druckentlastung.

Aktuell werden TEWI-Werte größtenteils von indirekten CO₂-Emissionen bestimmt, die aufgrund des elektrischen Betriebs der Anlagen entstehen, wie in Abbildung 6.2 für verschiedene Supermarkt-Kälteanlagentypen beispielhaft ersichtlich ist. Dies resultiert aus dem Strommix, der für den Anlagenbetrieb zur Verfügung steht, bzw. aus dem Anteil an elektrischer Energie aus fossilen Energieträgern im Mix. Wird zukünftig mehr Strom aus regenerativen, nicht fossilen Ressourcen bereitgestellt, wird der Beitrag indirekter Emissionen zum TEWI deutlich sinken. Für Anlagen mit Kältemitteln mit mittlerem oder hohem GWP wirkt sich die Verringerung der indirekten Emissionen deutlich geringer aus, da der – größere – direkte Emissionsanteil weiter bestehen bleibt.

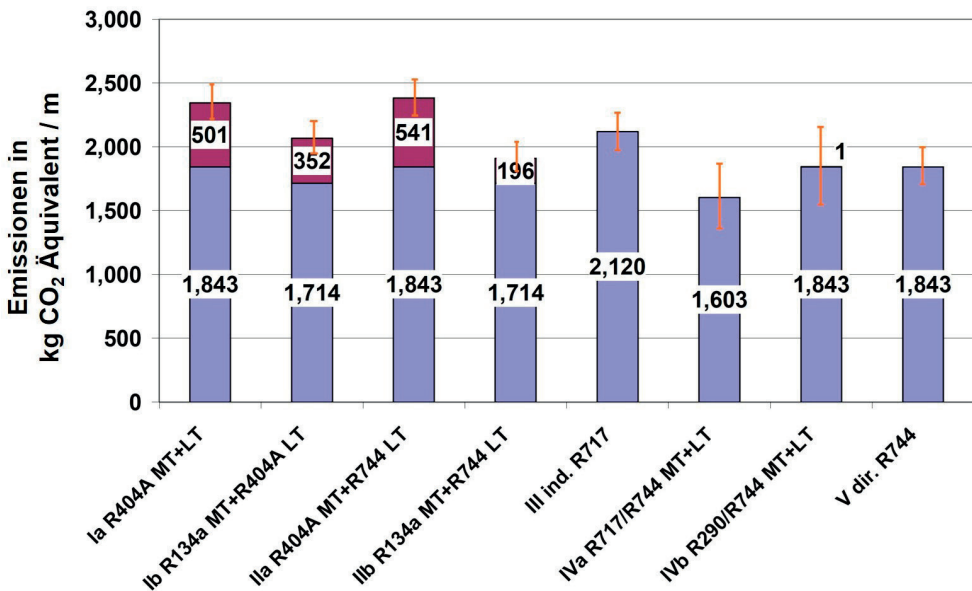


Abbildung 6.2 Jährliche Treibhausgas-Emissionen pro Meter gekühltes Supermarktregal für verschiedene Anlagensysteme und Kältemittel [6-6]; blau: indirekte Emissionen durch Energiebedarf der Aggregate, rot: direkte Emissionen durch Entweichen von Kältemittel

6.6.3 Wärmepumpen

KW werden auch in größeren Wärmepumpen eingesetzt. Systemabhängig sind Wärmepumpen im Betrieb teilweise variabel, z. B. bei einer von Umgebungsluft, Wasser oder Erdreich abhängigen Quelltemperatur, oder bei einer reversiblen Funktionsweise. Dadurch können sich höhere KW-Füllmengen ergeben, um die Maschinen zu betreiben.

6.6.4 Wärmerückgewinnung (WRG)

Wärmerückgewinnung erfordert für zusätzliche Leistung und Betriebspunkte mehr Kältemittel, die Systeme beinhalten vergleichsweise hohe KW-Kältemittelmengen.

6.6.5 Anwendungsbeispiele

Nachfolgend werden Anwendungen beschrieben, um einige Einsatzmöglichkeiten von KW vorzustellen.

Klimakälte am LKW-Rollenprüfstand – Beispiel 1

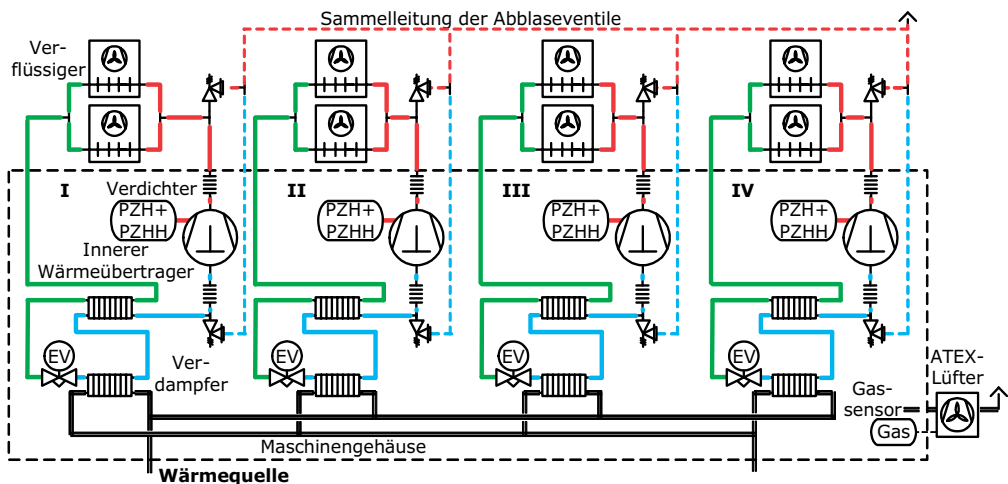


Abbildung 6.12 R1-Fließschema einer Kältemaschine mit vier Verdichtern in separaten Kältemittelkreisläufen

An einem LKW-Rollenprüfstand in der Automobilindustrie werden drei luftgekühlte Maschinen (mit gleicher Systemkonfiguration) im Verbund verwendet, um Klimakälte für die Umweltsimulation mit Fahrtwind-Geschwindigkeiten bis 90 km/h bereitzustellen. Das Funktionsschema einer Anlage ist in Abbildung 6.12 dargestellt, siehe auch Abbildung 6.13. Es werden knapp 2 MW Kapazität über drei Kältemaschinen bereitgestellt.

Technische Daten

Luftgekühlte R290-Flüssigkeitskühler, pro Kältemaschine 4 Kreisläufe mit 8-Zylinder-Hubkolbenverdichter mit stufiger Leistungsregelung (4 Stufen)

Nennbetrieb	Einheit	Chiller 1/2	Chiller 3
R290-Füllmenge pro Kreislauf	kg	8,1 bis 8,8	8,3 kg bis 8,5 kg
Kälteleistung	kW	672	608
spezifische Kälteleistung	kW/kg	20	18
spezifische Füllmenge	kg/kW	0,050	0,055
Temperaturen Trägerfluid (Verdampfer-Ein-/Austritt)	°C	variiert von 15/9 bis -12/-15	11/5
elektrische Leistungsaufnahme	kW	202	196

Zwei Maschinen (Chiller 1/2) dienen ausschließlich der Versorgung der Windturbinen des Prüfstands; erhöhte Anforderungen stellen der weite Bereich der Verdampfungstemperaturen und Lastwechsel im Betrieb dar. Die dritte Maschine (Chiller 3) kühlt elektrische/elektronische Komponenten und stellt Klimakälte für das Gebäude bereit.

Es gibt zwei parallele luftgekühlte Microchannel-Wärmeübertrager pro (Verdichter-)Kreislauf; energieeffiziente EC-Lüfter (910 mm) werden verwendet, von denen insgesamt acht im Nennbetrieb 210.000 m³/h Luft fördern, bei 32 °C Umgebungstemperatur. Innere Wärmeübertrager (Flüssigkeit-Sauggas) in jedem Kreislauf machen den Betrieb durch zusätzliche Unterkühlung energieeffizient und Überhitzung schützt die Verdichter bei Lastwechseln davor, flüssige Kältemitteltröpfchen anzusaugen. Vier Verdampfer sind pro Maschine ins hydraulische System eingebunden. Sicherheitsventile (Hoch-/Niederdruck) schützen gegen zu hohen Druck, es gibt eine Sammelleitung zum Abblasen.



Abbildung 6.13

Kältemaschinen zur Umweltsimulation am LKW-Rollenprüfstand, im Bild zwei von insgesamt drei Maschinen mit 2 MW Gesamtkapazität (Foto: Secon GmbH)

Industrielle Kältenutzung mit Wärmerückgewinnung und Grundwassernutzung – Beispiel 2

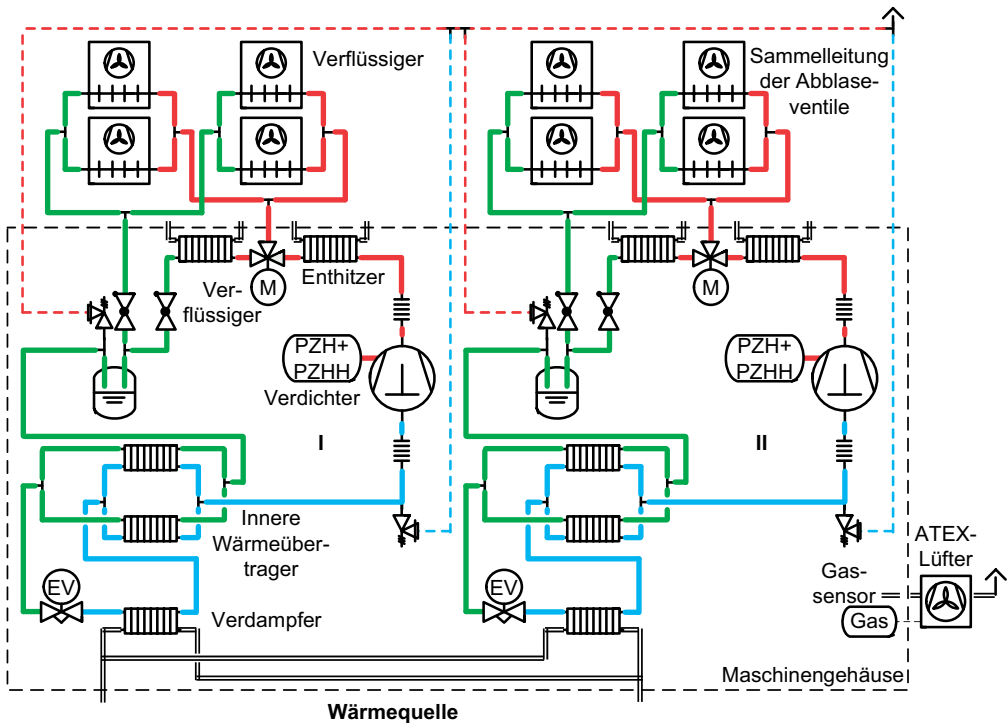


Abbildung 6.14 RI-Fließschema einer Kältemaschine mit zwei Verdichtern in separaten Kältemittelkreisläufen mit Nutzung von Grund-/Flusswasser und Wärmerückgewinnung

In der lebensmittelverarbeitenden Industrie werden drei Kältemaschinen im Verbund zur Versorgung vorgesehen, die luft- und wassergekühlt arbeiten (siehe Abbildungen 6.14 und 6.15) und Funktionen für mehrere Anwendungen erfüllen. Für ein Gebäude wird Kälte (Klimatisierung) und Wärme (Heizung) bereitgestellt, weiterhin wird an den Verflüssigern für einen kaskadierten (indirekten) Kreislauf das Kühlwasser gekühlt, mit dem subkritische CO_2 -Racks zur Gefriertrocknung versorgt werden. Zwei der Maschinen verfügen außerdem über Enthitzer, die zur Erwärmung von Warmwasser verwendet werden. Zusätzlich werden die Maschinen mit Flusswasser gekühlt; was einen ganzjährigen Betrieb bei niedrigen Verflüssigungstemperaturen unter $25\text{ }^\circ\text{C}$ ermöglicht.

Die Verdichterdrehzahlen werden kontinuierlich mit Frequenzumrichtern zwischen 25 Hz und 70 Hz geregelt. Das Druckgas strömt (bei zwei der Maschinen) über Plattenwärmeübertrager-Enthitzer. Anschließend wird es über ein Dreiwege-Ventil entweder vier parallelen luftgekühlten Microchannel-Verflüssigern oder alternativ einem weiteren wassergekühlten Plattenwärmeübertrager-Verflüssiger zugeführt, z. B. im Sommer bei warmer Witterung. Insgesamt acht energieeffiziente EC-Lüfter fördern im Nennbetrieb bei $35\text{ }^\circ\text{C}$ Umgebungstemperatur rund $160.000\text{ m}^3/\text{h}$.