

Sicherheitsaspekte/ Sicherheitsmaßnahmen für Kältemittel NH₃ und FCKW/FKW

Peter Stürchler, Binz (Schweiz)

In der Kälteindustrie herrscht eine Übereinstimmung, daß für eine Vielzahl von Anlagen, z. B. Eissportanlagen, Lebensmittelbetriebe, Chemieanlagen u. v. m., Ammoniak als das beste und wirtschaftlichste Kältemittel betrachtet wird. Die guten thermodynamischen Eigenschaften und das geringe Ozonabbau-potential haben Ammoniak zum wichtigsten Kältemittel in mittleren und Großanlagen gemacht.

Sicherheitsaspekte

Die aggressive und giftige Chemikalie Ammoniak birgt jedoch ein nicht zu unterschätzendes Gefahrenpotential für Mensch und Anlage. Diese Gefahr kann weitestgehend eingedämmt werden. Eine frühe und zuverlässige Erkennung von Leckagen minimiert deren Auswirkungen und Schäden.

Die Vorschriften hierzu sind länderspezifisch in den Verordnungen und Richtlinien festgelegt. Für die Schweiz gelten die Richtlinien der EKAS.

Darüber hinaus ist es einerseits empfehlenswert und andererseits im Interesse des Betreibers der Anlage, schon bei kleinen Ammoniakmengen im System eine Überwachungsanlage zu installieren. Die sicherheitstechnische Überwachung teilt sich auf in

- Luft-, Raumüberwachung,
- Wasser-, Wasser-/Glykol-Solekreisläufe-Überwachung.

zum Autor

**Dipl.-Ing.
Peter Stürchler,**
Geschäftsführer
der Firma
GfG AG, Binz
(Schweiz)



Um einen Überblick über die sich auf dem Markt befindlichen Systeme zu erhalten, werden diese nachfolgend mit Vor- und Nachteilen beschrieben.

Leckageüberwachungen in Luft

Dazu gehören insbesondere die Überwachung von Maschinenräumen, von Räumen, in welchen Waren gelagert werden, von Schächten, Kanälen, die ein erhöhtes Gefahrenpotential aufweisen, oder von Räumen, in welchen sich Personen aufhalten.

Das Positive an kleinen Leckagen von Ammoniak ist deren Wahrnehmung durch den Menschen schon in den kleinsten Konzentrationen. Dies hat jedoch zur Folge, daß Konzentrationen um 100 ppm als derart unangenehm empfunden werden, daß panikartige Reaktionen von Personen die Norm sind. Der als MAK-Wert (maximale Arbeitsplatzkonzentration) festgelegte Wert von 30 ppm (ppm = part per million) bezeichnet die Konzentration eines Aufenthaltes einer Person während 8 Stunden. Gesundheitliche Schäden, Verätzungen, Panik unter den Gästen (Eisstadion), Schäden an Kühlgütern und nicht zuletzt nachhaltige Schädigung des Rufes eines Anlagebetreibers können die Folge sein.

Dabei ist derzeit in der Bundesrepublik Deutschland der Leitfaden „Sicherheits-technische Anforderungen an Ammoniak-

Kälteanlagen“ relevant, der durch die prEN 378 ersetzt werden wird. Beide Verordnungen sehen die Überwachung von 3 Grenzwerten an möglichen Austrittsstellen vor. Der Voralarm dient der Alarmierung des technischen Personals und gleichzeitig (sofern vorhanden) der Einschaltung der Lüftung. Steigt die Konzentration weiter, wird bei Überschreiten des Alarmes II die Lüftung ausgeschaltet und die örtliche Feuerwehr alarmiert. Gleichzeitig wird die Anlage abgeschaltet und die Sicherheitssperrentile werden geschlossen.

Bleibt noch der Alarm III, welcher nach BRD-Vorschriften 3 Vol.-% (30 000 ppm) eine komplette elektrische Abschaltung der Verbraucher vorsieht (stromlos schalten) um eine Explosionsgefahr zu vermeiden. Die UEG-Grenze (UEG = Untere Explosionsgrenze) von NH₃ Ammoniak beträgt 17 Vol.-%, d. h. ab dieser Konzentration ist das Gemisch zündfähig.

Sensortechnologie für Luftüberwachungen

Für die Überwachung der verschiedenen Konzentrationen sind von den Herstellern folgende Technologien auf dem Markt angeboten worden:

- Elektrochemische Meßzellen,
 - Halbleiter-Meßsysteme,
 - Infrarotsysteme mit Ansaugereinheiten,
 - Wärmetönungssensoren (UEG-Bereich).
- Die wichtigsten Anforderungen an die Sensortechnologie lauten:
- Der Sensor sollte sowohl in der Erstinvestition als auch in den Folgekosten möglichst kostengünstig sein.
 - Der Sensor sollte nur Ammoniak „sehen“, damit andere Substanzen oder Temperatureinflüsse keinen falschen Alarm auslösen.

- Der Sensor sollte über einen möglichst großen Meßbereich eingesetzt werden können.
- Die einzelnen Meßpunkte sollten permanent auf Messung sein, um einen Alarm möglichst ohne Verzögerungen weiter zu leiten.

Welche Auswahlmöglichkeiten bietet der Markt?

Elektrochemische Meßzellen

Die elektrochemischen Meßzellen erzeugen mit der elektrochemischen Verbrennung des Ammoniaks, ähnlich einer Brennstoffzelle, einen kleinen Strom, der als Meßsignal dient. Die Querempfindlichkeit ist gleich Null, so daß Fehlalarme sozusagen ausgeschlossen sind. Der Sensor kann schon kleinste Konzentrationen ab 2...3 ppm messen, langfristig hohe Konzentrationen über 500 ppm „erschöpfen“ den Sensor jedoch relativ rasch (chemische Reaktion). Die elektrochemische Meßzelle ist daher sehr gut geeignet zur Überwachung von heiklen Gütern und an Standorten, bei welchen verschiedene Quergase keine Seltenheit sind. Die Lebensdauer des Sensors hängt stark mit der Beaufschlagung von NH_3 und der Temperatur am Einsatzort zusammen (höhere Temperaturen > 35 °C über einen langen Zeitraum trocknen die Meßzelle aus).

Vorteil der chemischen Meßzelle:

- die große Selektivität schon in kleinsten Konzentrationen,
- empfohlene Meßbereiche 0...200/500 ppm.

Halbleitersensor

Der Halbleitersensor verbrennt das Ammoniak auf seiner Oberfläche, wodurch sich der Widerstand des Elementes ändert. Da jedoch auch viele andere Gase und Substanzen (z. B. Reinigungsmittel) auf der Oberfläche verbrennen können, kommt es in der Praxis häufig zu Fehlalarmen. Kleine Konzentrationen können nicht zuverlässig nachgewiesen werden – große Konzentrationen führen zum Ausfall des Sensors (30 000 ppm).

Infrarotsystem mit Ansaugsystemen

Die Infrarotmeßtechnik ist punkto Nachweisgrenze von 1 ppm bestimmt das genaueste Meßverfahren. Durch die hohen Beschaffungskosten wird jedoch meist über ein Ansaugsystem die Luft aus den einzelnen Meßpunkten an den Analysator geführt.

Dadurch entstehen erhebliche Nachteile:

- Die einzelnen Meßpunkte sind nicht permanent auf Messung.



Alarmzentrale zur NH_3 -Überwachung

- Die Ansaugleitungen müssen äußerst sorgfältig verlegt werden (Kondensation kann zu Wasserschäden führen). Die Kunststoffansaugleitungen sind Verschmutzungsablagerungen ausgesetzt und können die Meßergebnisse verfälschen.
- Die Kosten der Beschaffung und des Unterhalts sind relativ hoch.

Wärmetönungssensor

Der Wärmetönungssensor nutzt bei der Verbrennung frei werdende Wärme als Meßsignal. Diese ist bei dem reaktionsträgen Ammoniak sehr gering. Daher wird dieses Meßsystem mit Erfolg und Zuverlässigkeit für die Überwachung des 3. Alarmes UEG/LEL von 30 000 ppm (3 Vol.-%) eingesetzt.

Neues Meßsystem Carrier Injection (CI)

Ein völlig neues Meßprinzip nutzt der Carrier-Injection Sensor. Aufgrund der Defizite der bisher üblichen Verfahren wurde für die Messung von Ammoniak ein völlig neues Material entwickelt, welches Ammoniak nicht verbrennt, sondern lediglich auf der Oberfläche absorbiert. Dabei werden Ladungsträger (Charge) vom Ammoniak in das Sensormaterial eingebracht (Injection). Dieser Vorgang verändert den Widerstand des Sensor-Elementes und ist

daher maßgebend für das Sensorsignal. Der Widerstand bei diesem Material ist jedoch so hoch, daß er mit herkömmlichen Sensor-Elementen nicht bestimmt werden kann. Erst die Entwicklung spezieller laserstrukturierter Sensor-Elemente hat diese neuartige Technologie ermöglicht.

Da bei den CI-Sensoren nicht die Verbrennung des Meßgases erfolgt, ist auch die Querempfindlichkeit im Zusammenhang mit der Laserstrukturierung minimal. Der große Vorteil des Sensors liegt jedoch in der Anwendung von kleinen Konzentrationen bis 30 000 ppm. Somit kann der Sensor für alle 3 Alarmstufen, 200 ppm Voralarm, 1000 ppm Alarm, 30 000 ppm zum stromlos schalten verwendet werden.

Außerdem nimmt der Sensor bei Beaufschlagung von großen Konzentrationen keinen Schaden und erfährt keine Einschränkung der Lebensdauer. Die angegebene Lebensdauer ist größer als 5 Jahre. Diese Entwicklung ist ein Produkt jahrelanger Forschung aus dem Hause GfG AG.

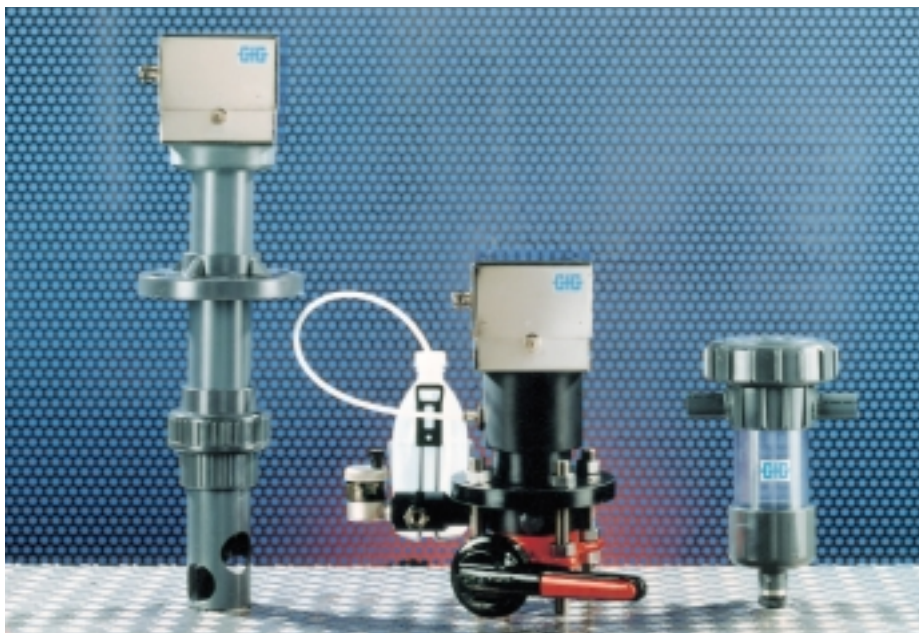
Leckageüberwachungen in Wasser-, Wasser-/Glykol-Sole-Systemen

Nicht nur die Überwachung der Luft auf NH_3 -Leckage ist von großer Wichtigkeit. Werden z. B. Kühlanlagen mit Wasser aus öffentlichen Gewässern, Bächen, Flüssen etc. gekühlt, so ist es zwingend erforderlich, nach dem Verbraucher, Kondensator oder Enthitzer das Kühlmedium auf NH_3 -Leckagen zu überwachen.

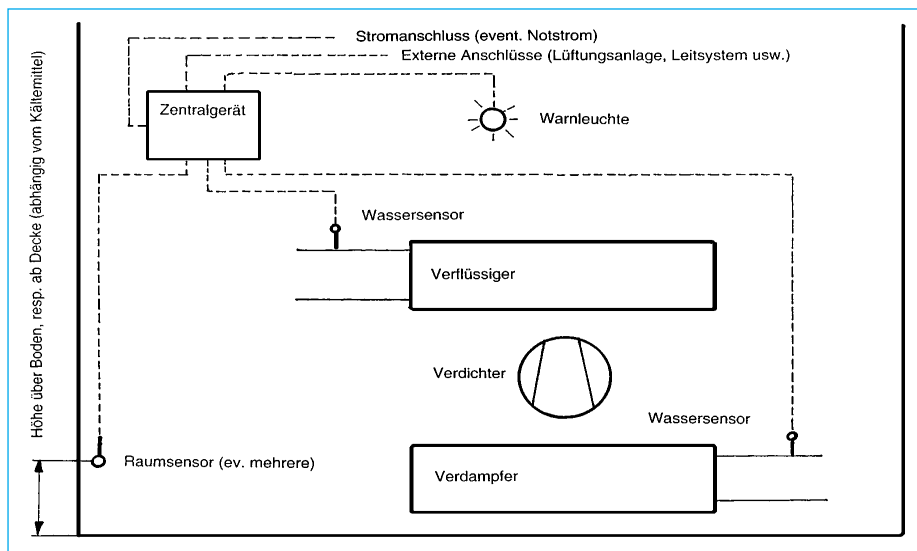
In vielen Anlagen wird im Sekundärkreislauf mit Wasser/Glykol oder speziellen Solegemischen die Anlage optimiert. Hier entstehen zwischen Primärkreislauf Ammoniak und dem Solekreislauf Gefahren durch Leckagen. Dabei wird, falls das Sekundärsystem Buntmetalle aufweist, das bei Leckagen ausströmende Ammoniak im Buntmetall (Kupfer) gebunden und führt langsam zu einer Auflösung der Wandstärke bis zum Durchbruch. Dies muß absolut zuverlässig detektiert werden.

Die heutige Technologie bietet dem Betreiber absolute Sicherheit durch ionenselektive Meßmethoden. Die bereits jahrelange Erfahrung von über 300 Anlagen, welche die Firma GfG AG installiert hat, sind der Beweis dieser Meßtechnologie, ob in Wasserkreisläufen (Evaporativkondensatoren, Enthitzer, Becken etc.) oder Solekreislaufgemischen wie:

- Ethylenglykol, Propylenglykol, Tyfoxit, Pekasol, Marlotherm, Therminol, Gilotherm,
- Santotherm, Talin, u. v. m.



Armaturen für Leckageüberwachung in Kühlkreisläufen (Werkbild GfG)



Prinzip der Kältemittelüberwachung

Wie funktionieren ionenselektive Meßsysteme?

Ammoniak liegt im Wasser als Ion vor. Das ausströmende NH_3 verbindet sich im Wasser und kann als NH_4^+ Ion mittels NH_4^+ -ionenselektiven Elektroden erfaßt werden. Bei allen Wasser-Direktmessungen, ob im Kreislauf oder im Becken, wird über eine Elektrode selektiv gemessen und daher ist nur eine Meßstelle nach dem Verbraucher/Kondensator etc. erforderlich. Die angebotenen Meßsysteme sind bis 6 bar Betriebsdruck einsetzbar, mit

Nachweisgrenzen von kleinsten Konzentrationen 0,2 ppm ... $10/100$ ppm als Meßbereiche. Dabei wird bei einer Leckage nur das im Wasser ausströmende Ion NH_4^+ gemessen.

In Wasser/Glykol- bzw. Solekreisläufen kann sich das Ammoniak nicht mit dem Gemisch verbinden, da die Gleichgewichtsverschiebung der Wasserstoffionen einerseits und die Inhibitoren und Stabilisatoren andererseits dies nicht zulassen. Mit anderen Worten kommen in Solegemischen Leckagen von Ammoniak größtenteils gasförmig als NH_3 vor. Aus diesem Grund wird mittels NH_3 ionen-gasselektiven Elektroden gemessen. Dabei muß entsprechend dem zu messenden Solegemisch der Innenpuffer sowie das Mem-

bransystem der Elektrode angepaßt werden.

Langjährige Erfahrung und Entwicklung haben die Firma GfG auch in der Überwachung von Wasser-/Wassersolekreisläufen zum Marktführer gemacht.

Meist werden diese Meßsysteme direkt in den geschlossenen Kreislauf nach dem Verbraucher installiert und können bis zu einem Druck von 7 bar und Temperaturen von $-45^\circ\text{C} \dots +90^\circ\text{C}$ eingesetzt werden. Eine dem Lieferumfang zugehörige Absperrklappe kann die Messung jederzeit vom Betriebsnetz trennen, um eine entsprechende Wartung bzw. eine Eichung am System vorzunehmen. Für höhere Temperaturen und aggressive Medien stehen Materialvarianten in POM und PVDF zur Auswahl. Eine automatische Entlüftung sorgt dafür, das die Armatur permanent entlüftet wird.

Ingenieure – Installateure und Endkunden

Diese lassen sich von Vorteil durch die Fachfirmen in Auswahl, Platzierung, und dem Überwachungskonzept beraten. Dabei ist es von größtem Vorteil, wenn der Berater sowohl über die Erfahrung als auch über das Angebot von Gasüberwachungen und Wasserüberwachungen verfügt, sowie komplette Warnzentralen mit den entsprechenden Kontaktabgängen und der Schemaausarbeitung anbieten kann. Dadurch werden Schnittstellen sowie Mehrkosten durch verschiedene Arbeiten, Servicekosten etc. vermieden und die Beschaffungskosten einerseits sowie die Servicekosten andererseits tief gehalten.

Der Fachberater muß dabei auf die länderspezifischen Grundlagen, Vorschriften und Richtlinien sowie die örtlichen Gegebenheiten Rücksicht nehmen und diese zusammen mit dem Kälteinstallateur in ein Sicherheitskonzept einbinden. Dabei müssen die Abschaltungen (Maschinenabschaltungen, Absperrventile etc.) mit kältetechnischem Fachwissen einbezogen werden. Ebenso sind seitens des Kälteinstallateurs im Sicherheitskonzept die Maschinen und Ventile für die Notfallmaßnahmen zu kennzeichnen und im Sicherheitskonzept zu beschreiben.

Diese umfassenden Maßnahmen sorgen dafür, daß ein sorgenfreier Betrieb mit dem Kältemittel Ammoniak garantiert ist, und der Betreiber seine Anlagen bestens geschützt hat, d. h. Leckagen frühzeitig erfaßt, bevor seine Anlagen Schaden nehmen können. □