

Untersuchungen mit teillöslichem, nichthygroskopischem HFKW-Schmierstoff

Karsten Beermann, Neustadt, Rudolf Heide, Hans Lippold und Jürgen Schenk, Dresden

Die umweltbedingte Umstellung von FCKW- und HFCKW-Kältemitteln auf die ökologisch unbedenklicheren HFKW war verbunden mit der Einführung neuer Kältemaschinenöle. Die bis dahin eingesetzten Öle auf Basis von Mineralölen, Alkylbenzenen und Poly- α -Olefinen besitzen nur eine ungenügende Mischbarkeit mit HFKW-Kältemitteln und können deshalb mit diesen nur bedingt eingesetzt werden. Mit den neuen chlorfreien Kältemitteln wurden mischbare Schmierstoffe benötigt.

Geeignete Stoffklassen, die diesen Anforderungen genügen, wurden in den Polyolestern (POE-Öle) und den Polyalkylenglykolen (PAG-Öle) gefunden. Auf dieser Ausgangsbasis erfolgte dann die Entwicklung der neuen Kältemaschinenöle.

Beide Stoffklassen haben wegen ihrer chemischen Struktur und ihres polaren Charakters jedoch den Nachteil, dass ihre thermische bzw. chemische Stabilität gegenüber reinen Kohlenwasserstoff-Ölen eingeschränkt ist und sie darüber hinaus hygroskopisch sind.

Polyolesteröle können bei Kontakt mit feuchter Atmosphäre Feuchtegehalte von mehreren Tausend ppm annehmen, Polyglykolöle in Abhängigkeit von ihrer Ausgangsbasis sogar vollständig mit Wasser mischbar sein.

Die Gleichgewichtsfeuchten bei den Mineralölen und den Ölen auf Basis von Alkylbenzenen liegen dagegen bei Raumtemperatur lediglich bei ca. 200 ppm. Trockenheit des inneren Kältemittelkreislaufs ist in jedem Fall unabdingbar, um einen störungsfreien Betrieb von Kälteanlagen zu gewährleisten.

Ein Weg, um die Probleme mit Feuchte zu umgehen, wird im Einsatz nichthygroskopischer, teillöslicher oder unlöslicher Öle gesehen.

Von der Ölindustrie wurden Produkte entwickelt, die die genannten Nachteile der POE- bzw. der PAG-Öle vermeiden und trotzdem für bestimmte Einsatzfälle mit HFKW anwendbar sind.

Als Kältemaschinenöl stand das Triton S46F von Fuchs Europe Schmierstoffe GmbH zur Verfügung, als Kältemittel die R22-Substitute R410A und R404A.

Durch Laboruntersuchungen und Tests an einem Versuchskreislauf sollten die Eignung und die Einsatzgrenzen des Öls mit den genannten HFKWs ermittelt werden (ILK Dresden), die Ergebnisse waren durch Tests an einer Praxisanlage zu verifizieren (NKF Springe).

Laboruntersuchungen

Die Laboruntersuchungen dienten der Ermittlung der wesentlichen Stoffwerte der Kältemittel-Öl-Gemische.

Hinsichtlich der eingesetzten Methoden sei auf frühere Publikationen verwiesen [1].

Mischungslücke

Die Mischbarkeit von Kältemittel und Öl wird sowohl von der Konzentration als auch von der Temperatur beeinflusst. Sind sie nicht miteinander mischbar, so bilden sich zwei Flüssigkeitsphasen (ölar, öereich) aus, über denen sich eine Gasphase befindet. Das Gebiet der Nichtmischbarkeit wird im Temperatur-Konzentrationsdiagramm durch die Mischungslücke veranschaulicht.

Die Mischbarkeitsuntersuchungen wurden im Konzentrationsbereich 1 bis 93 M% Öl und für Temperaturen bis -35 °C durchgeführt. Die Konzentrationsabstände wurden so gewählt, dass der Verlauf der Mischbarkeitsgrenze deutlich erkennbar ist.

Die Messergebnisse sind in den Bildern 1 und 2 dargestellt. Der eingezeichnete Verlauf der Grenzkurven wurde durch In-

zu den Autoren

**Dipl.-Ing.
Karsten Beermann**
ehemaliger
Schulleiter der
Norddeutschen
Kälte-Fachschule,
Springe



**Dr. rer. nat.
Hans Lippold,**
ehemaliger
Mitarbeiter
ILK Dresden



**Dr. rer. nat.
Rudolf Heide,**
ehemaliger
Mitarbeiter
ILK Dresden



**Dr. rer. nat.
Jürgen Schenk,**
Hauptbereichsleiter
ILK Dresden



[1] Gebhardt, D.; Heide, R.; Schenk, J.: Untersuchungen an CO₂/Öl-Systemen
KI Luft und Kältetechnik 40(2004) 3, S. 92-97

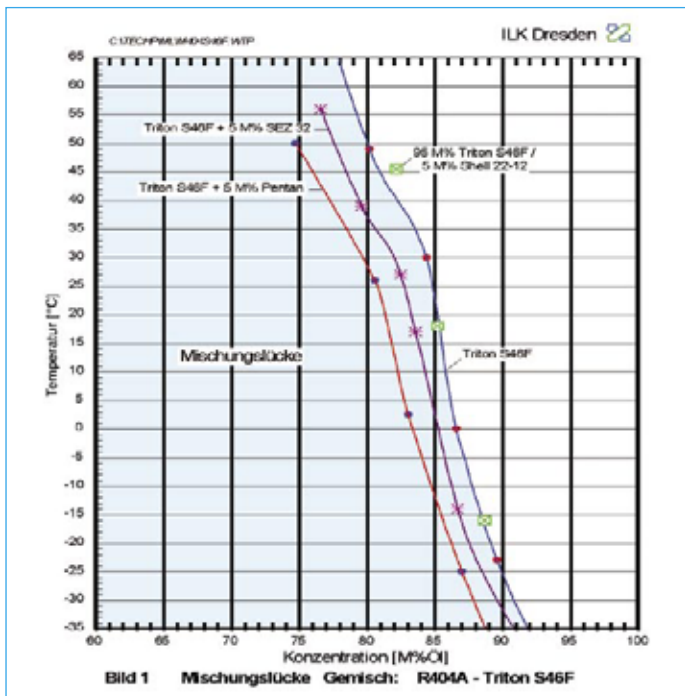


Bild 1
Mischungslücke
Gemisch: R404A –
Triton S46F

terpolation aus den Messdaten gewonnen. Dabei wurden auch die Daten des mischbaren und nichtmischbaren Gebiets mit berücksichtigt.

Die Gemische R404A/Triton S46F und R410A/Triton S46F zeigen ähnliches Mischungsverhalten. Kältemittel und Öl sind nur im Bereich sehr hoher Ölkonzentrationen miteinander vollständig mischbar (ungefähr oberhalb des Konzentrations-Temperatur-Verlaufs: 80 M%/60°C–92 M%/–35°C). Die Mischungslücke reicht bis

mindestens 1 M% Öl. Das ist die kleinste mit dem Messverfahren erfassbare Konzentration.

Die Mischbarkeit der Kältemittel R404A und R410A mit Triton S46F wird verbessert, wenn zum Öl 5 M% Pentan zugefügt werden (Bild 1 und Bild 2). Die Veränderung ist beim Gemisch R404A/Triton S46F deutlich größer als beim Gemisch R410A/Triton S46F. Auch die Zugabe von 5 M% des Polyolesteröles Reniso SEZ 32 zum Öl Triton S46F be-

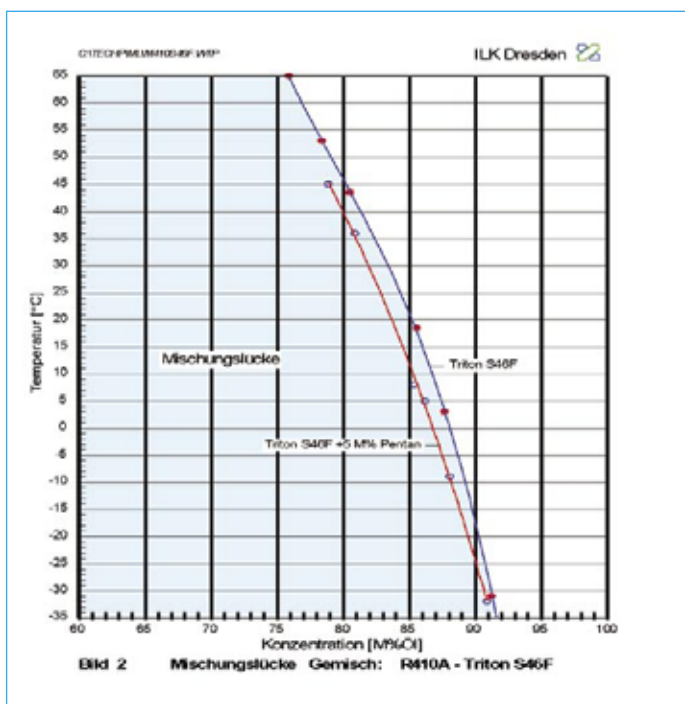
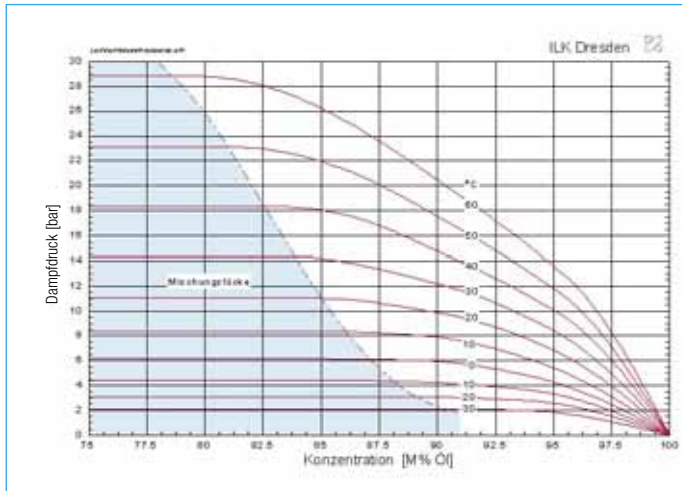


Bild 2
Mischungslücke
Gemisch:
R410A –
Triton S46F

Bild 3
Dampfdruck Gemisch:
R404A – Triton S46F



wirkt im Gemisch mit R404A eine Verbesserung der Mischbarkeit. Sie ist jedoch nur halb so groß wie durch das Pentan verursacht.

Durch gesonderte Versuche wurde festgestellt, dass sich Triton S46F mit 5 M% bzw. 10 M% Reniso SEZ 32 im Temperaturbereich 20 bis -40°C vollständig mischt. Beim Umölen von Kälteanlagen vom bisherigen Öl Shell 22-12 zum Triton S46F können Reste des Altöls in der Anlage verbleiben. Mischbarkeitsuntersuchungen von 95 M% Triton S46F/5 M% Shell 22-12 mit dem Kältemittel R404A haben ergeben, dass im Mischungsverhalten gegenüber der Paarung R404A – Triton S46F kein merklicher Unterschied festzustellen ist (Bild 1). Der Rest des Altöls verschlechtert die Mischbarkeit nicht.

Dampfdruck

Die Dampfdrücke der Gemische R404A – Triton S46F und R410A – Triton S46F wurden im Konzentrationsbereich 75 bis 100 M% Öl bestimmt. Der Temperaturbe-

reich umfasste die Temperaturen -30 bis 60°C , wobei in einem Abstand von 10 K gemessen wurde. Von jedem Gemisch wurden vier unterschiedliche Konzentrationen vermessen. Aus den Messdaten wurden die in den Bildern 3 und 4 dargestellten Dampfdruckisothermen ermittelt. Dabei wurde der erfahrungsgemäß sehr kleine Dampfdruck des Öles ($p < 0,01$ bar) mit einbezogen. In diesen Dampfdruckdiagrammen ist der Verlauf der Mischungslücke mit eingezeichnet. Innerhalb der Mischungslücke ist der Dampfdruck konstant. Er entspricht dem Dampfdruck des Kältemittels.

Dichte

Außer den reinen Ölen wurde die Gemischdichte von drei unterschiedlichen Zusammensetzungen im Temperaturbereich -20 bis 60°C mit einem Temperaturabstand von 10 K gemessen. Der vermessene Konzentrationsbereich ist durch den Verlauf der Mischungslücke eingeschränkt. Durch die in der Mischungslücke vorhandene Trennung in eine ölarme und ölleiche

flüssige Phase ist eine sinnvolle Messung der Gemischdichte nicht möglich.

In den Bildern 5 und 6 sind die aus den Messdaten durch Inter- und Extrapolation gewonnenen Daten als Isothermen dargestellt. Im Bereich der Mischungslücke erfolgt keine Dichteangabe.

Viskosität

Die dynamische Viskosität wurde von vier unterschiedlichen Temperaturen im Temperaturbereich -30 bis 60°C gemessen. Im Bereich der Mischungslücke konnten wiederum keine Messungen durchgeführt werden. Mit Hilfe der Dichte wurden die gemessenen dynamischen Viskositäten in die kinematischen Viskositäten umgerechnet.

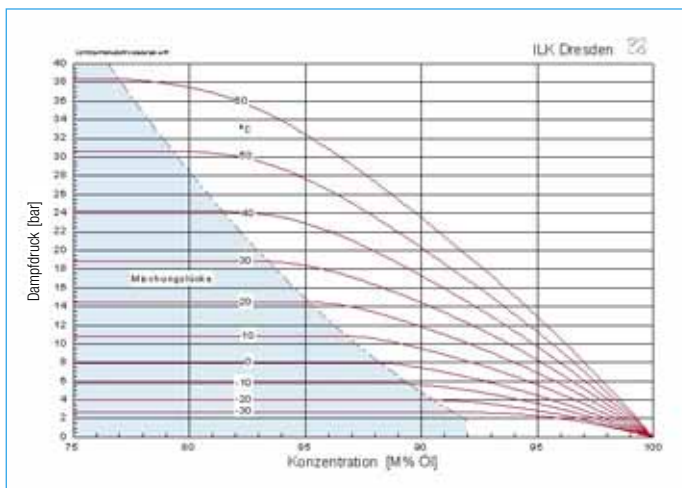
Aus den Messdaten wurden die in den Bildern 7 und 8 dargestellten Viskositätsisothermen ermittelt. Die Iso-Linien enden in den Darstellungen an der Grenzkurve der Mischungslücke.

Im Bild 9 werden die durch Zugabe von je 5 M% Kältemittel bzw. Pentan zum Öl Triton S46F bewirkten unterschiedlichen Viskositätserniedrigungen veranschaulicht. Bezogen auf eine Temperatur von 0°C verursacht R404A eine Erniedrigung von 68%, R410A eine von 76% und Pentan eine von 79%. Betrachtet man die Veränderung der Viskosität der Ausgangssubstanz 95 M% S46F/5 M% Pentan durch Zumischen von je 5 M% R404A bzw. R410A, so wird eine Viskositätserniedrigung des Triton S46F von 90% erreicht.

Anlagenversuche

Für die Versuche zur Ölrückführung wurde die Versuchskälteanlage verwendet, die bereits früher für Untersuchungen mit dem Kältemittel R134a [2] und mit Ammoniak [3] eingesetzt wurde, siehe Bild 10. Es wurde der Verdampfer mit Kupferrohren mit einem Außendurchmesser von $3/8'' = 9,52$ mm bestückt. Diese Rohre wurden mit Swagelok-Rohrverschraubungen verbunden, um auch innenberippte Rohre einsetzen zu können. Die Glasbausteine wurden unverändert übernommen. Es wurden alle Versuche ohne Ölabscheider durchgeführt. Es erwies sich als vorteilhaft, einen Kondensatordruckregler einzusetzen. Damit war der

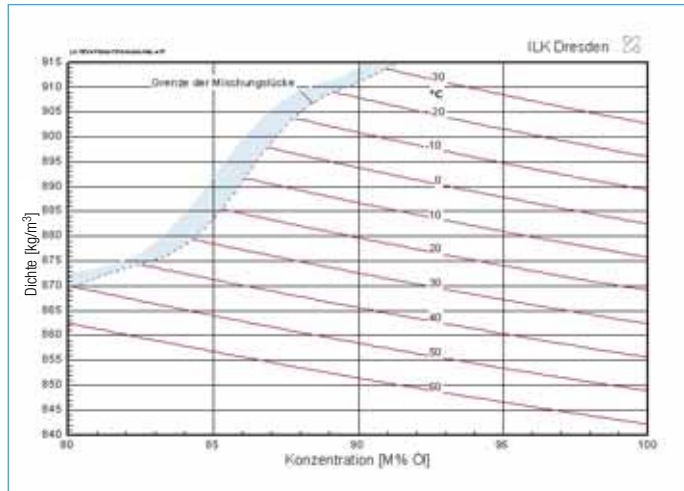
Bild 4
Dampfdruck Gemisch:
R 410A - Triton S46F



[2] Lippold, H. u.a.: Verbesserung der Ölrückführung durch Zumischung von Pentan in R134a; ILK-Bericht 8/99-1846

[3] Lippold, H.: Wärmeübergangskoeffizienten bei der Verdampfung von NH_3 und NH_3 -Dimethylether-Gemisch; KI Luft- und Kältetechnik 37 (2001), 2, 78-82

Bild 5
Dichte Gemisch:
R404A – Triton S46F



Druck trotz Schwankungen im Kaltwassernetz vor dem Drosselventil stets gleich und die Ergebnisse wurden besser vergleichbar.

Die Pt-Thermometer in den Kältemittel- und Solerohren wurden speziell kalibriert, so dass der Fehler der Messkette mit etwa $\pm 0,03$ K angegeben werden kann. Ohne diese Korrekturen wäre der Fehler etwa 0,12 K. Der Fehler des Massestrommessers (Fa. Danfoss) ist $<1\%$ und damit für diese Messungen ausreichend klein. Der Massestrommesser im Solekreislauf (Fa. Rheonik, Baujahr 1990) wurde mit Wasser überprüft, der Fehler ist ebenfalls $<1\%$.

Als Kühlsole wurde das Produkt Pekasol 50 (Fa. Pro Kühlsole GmbH) verwendet. Die thermischen Eigenschaften der Sole liegen vor. Sie sind günstiger als die Solen auf Glykolbasis, insbesondere die niedrigere Viskosität bietet Vorteile. Weil eine zu niedrige Grenztemperatur eine große Viskosität bedeutet und damit die Wärmeübergangskoeffizienten soleseitig zu klein werden, darf die Solekonzentration nicht zu groß werden. Es wurde eine solche gewählt, dass die geforderten Einsatztemperaturen von $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ erreicht werden konnten.

Die Messwerte werden mit einem Medana-System aufgezeichnet. Nach Erreichen des stationären Zustands werden die Messdaten über einen Zeitraum von mindestens

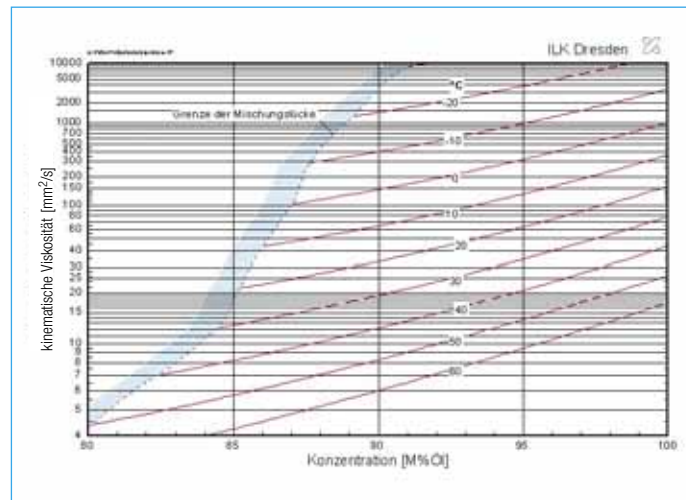


Bild 7
Kinematische
Viskosität Gemisch:
R404A –
Triton S46F

10 min. gemittelt. Als ein Kriterium für den stationären Zustand wurde versucht, das Verhältnis von Standardabweichung der Messstellen zu ihrem Anstieg zu verwenden.

den. Damit kann die Tatsache objektiviert werden, dass Schwankungen der Messwerte auf die Ergebnisse einen geringeren Einfluss haben als systematische Drifterscheinungen. Letztere können besonders hier bei der abschnittswisen Betrachtung des Verdampfers die Tendenzen falsch wiedergeben. Die Versuchsauswertung erfolgte mit Excel unter Verwendung der ILK-Stoffwertfunktionen [4].

Als Kriterium für einen Öltransport gilt, dass eine sichtbare Wellenströmung des Ölfilms in jedem Fall auch einen Öltransport nach sich zieht. Man darf allerdings nicht die Wellengeschwindigkeit mit der Öltransportgeschwindigkeit gleichsetzen. Die Öltransportgeschwindigkeit ist mit einfachen Mitteln hier nicht messbar. Sie lässt sich nur abschätzen, wenn nach kurzzeitigem Wegspülen des Öls durch flüssiges Kältemittel beobachtet wird, wie schnell die Front des Ölfilms bei zunächst

trockenem Verdampfer voranschreitet. Diese Geschwindigkeit liegt im Bereich von 0,5 ... 2 mm/s, während die Wellen(=Phasen)-geschwindigkeit im Bereich von cm/s liegt, also eine etwa zehnfach zu hohe Geschwindigkeit vorgetäuscht wird. In Bezug auf die Dicke der Schicht ist auch zu bemerken, dass diese von den Strömungsbedingungen und der Viskosität, nicht aber von dem Ölanteil im umlaufenden Kältemittel abhängt. Lediglich die Zeit bis zum Erreichen des stationären Zustands hängt von dem geförderten Ölmassestrom ab. Wenn kein Öltransport mehr stattfindet, ist für die störungsfreie Betriebszeit natürlich schon entscheidend, wie groß der Ölanteil im Kältemittel ist. Er sollte dann mit Hilfe von Ölabscheidern so

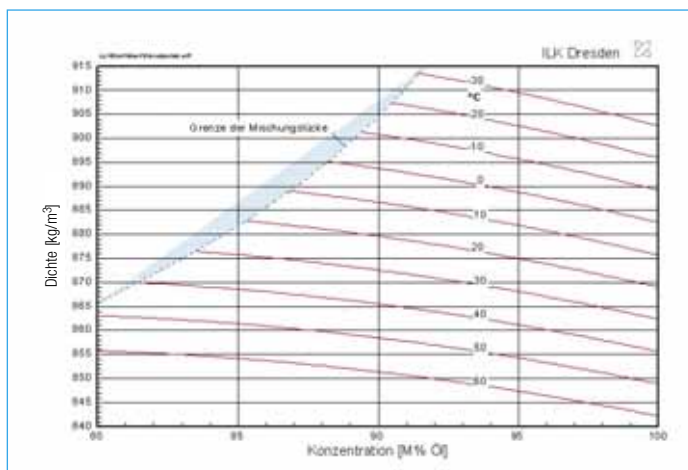


Bild 6
Dichte Gemisch:
R410A – Triton S46F

[4] Lippold, H., Vollmer, D. Stoffdatenprogramm für Kältemittel; Ki Luft- und Kältetechnik (1998) 34, H3, 141

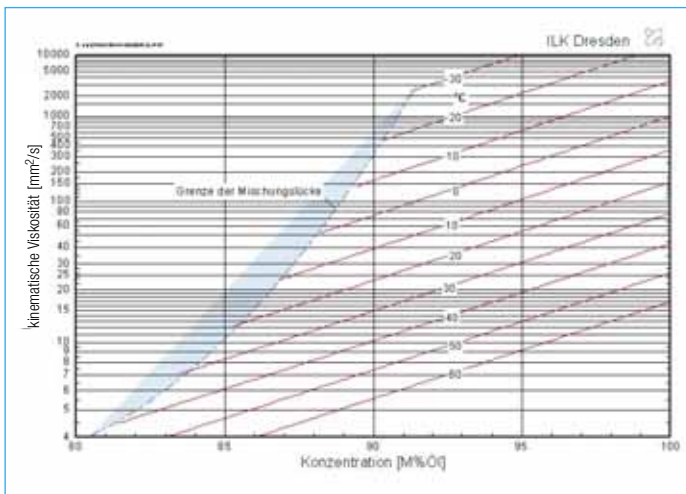


Bild 8
Kinematische
Viskosität Gemisch:
R410A – Triton S46F

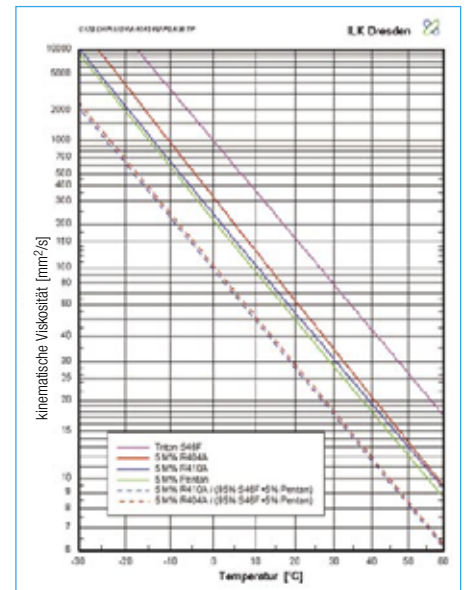


Bild 9 Viskositätserniedrigung durch Zugabe von je 5 M% R404A, R410A und Pentan

klein wie möglich gemacht werden, um eine große störungsfreie Betriebszeit ohne Erwärmung des Verdampfers zu erreichen.

Versuche mit R404A und S46F

Es wurden zunächst die Versuche mit R404A ohne Pentanzusatz durchgeführt. Nach den Versuchen wurde das Öl durch ein Öl mit einem Pentananteil 10 Massen% ersetzt (1 kg Ölgemisch und etwa 3 kg Kältemittel). Die wahre Pentankonzentration ist kleiner, da das Öl nicht aus den Anlagenteilen entfernt werden konnte. Es

ist davon auszugehen, dass etwa 7% Pentan, bezogen auf die gesamte Ölmenge, enthalten waren.

Es ergaben sich bis zu den gemäß Aufgabenstellung vorzusehenden minimalen Verdampfungstemperaturen von -20°C keinerlei Hinweise für einen gestörten Öltransport. Das gilt für sowohl für die Versuche ohne und mit Pentananteil im Öl.

Das optische Erscheinungsbild unterschied sich bis zu -20°C nicht von denen, die bei Vergleichsmessungen mit dem löslichen POE-Öl Reniso Triton SEZ32 gewonnen wurden.

Die Versuche mit Pentan ergaben, dass bei -30°C ein deutlich dünnerer Ölfilm an der Wand sichtbar war, der eine deutliche Bewegung aufwies, während bei den Versuchen ohne Pentan im Bereich von $-25 \dots -30^{\circ}\text{C}$ ein Stillstand des Öltransportes zu beobachten war. ■

Fortsetzung des Beitrags folgt in KK 10