

Sicherheitsaspekte und besondere konstruktive Anforderungen

# Zu beachtende Charakteristika bei CO<sub>2</sub>-Kälteanlagen

Niels P. Vestergaard, Nordborg (DK), und Rainer Bock, Offenbach (D)

Die Kältetechnik steht vielen neuen Herausforderungen gegenüber. Zu den weltweiten Bedrohungen für unsere Umwelt gehört der Ozonabbau, der Treibhauseffekt und die globale Erwärmung. Mit allen diesen Herausforderungen wird auch die Kälteindustrie konfrontiert. Die Bedrohungen für die Umwelt zu verringern, haben sich internationale Übereinkünfte zum Ziel gesetzt.

Pressure - Temperature

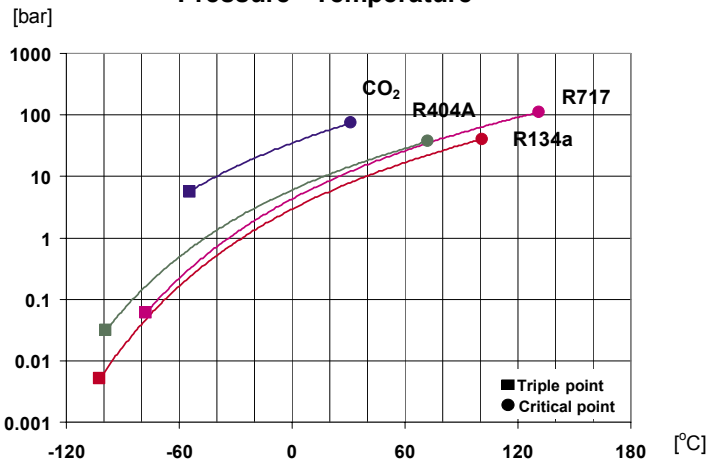


Bild 1  
Druck-/Temperatur-  
Verhältnis

Dies zunächst im Montreal-Protokoll und später im Kyoto-Protokoll festgelegt. Dabei wurden die synthetischen Kältemittel, wie FCKW, H-FCKW und HFKW, berücksichtigt. Ammoniak blieb dabei als ein natürlicher Stoff in Form von Auflagen unberücksichtigt. Es ist ein bewährtes und energetisch effektives Kältemittel, mit dem bereits seit über 100 Jahren Erfahrung vorliegt und das in der Industriekälte dominiert. Aber obwohl Ammoniak erprobt und effektiv ist, so gibt es trotzdem Anwendungen, die infolge seiner Toxizität und verminderten Effektivität bei tiefen Verdampfungstemperaturen nicht optimal zu beherrschen sind.

In verschiedenen Ländern, besonders in Europa, sind bei der Inbetriebnahme von Kälteanlagen mit großen Ammoniakfüll-

mengen immer mehr Hemmnisse in Hinblick auf die Sicherheitsvorschriften in Kraft getreten. Dieses zusammen mit Zweifeln über die dauerhafte Verfügbarkeit von halogenierten Kältemitteln hat zu einer Erneuerung des Interesses an CO<sub>2</sub> (Kohlendioxid) geführt. In diesem Artikel wird der Schwerpunkt auf die sicherheitsrelevanten Betrachtungen und die spezifischen konstruktiven Besonderheiten beim Einsatz von CO<sub>2</sub> gelegt.

## Zur Einführung in das Thema

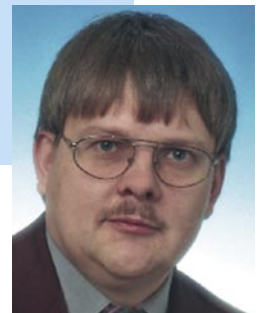
CO<sub>2</sub> unterscheidet sich von den anderen gebräuchlichen Kältemitteln in vielerlei Hinsicht und es verfügt über einige einzigartige Eigenschaften. Zu Beginn des letzten Jahrhunderts war CO<sub>2</sub> ein häufig eingesetztes Kältemittel, wurde dann jedoch

## zu den Autoren

Dipl.-Ing.  
Niels P.  
Vestergaard,  
Leiter Geschäfts-  
entwicklung  
Industriekälte,  
Danfoss A/S,  
Nordborg (DK)



Dipl.-Ing. (FH)  
Rainer Bock,  
Technischer Vertrieb  
Industriekälte,  
Danfoss GmbH,  
Offenbach



ersetzt durch andere Kältemittelarten. Die technische Entwicklung, die seitdem erfolgte, hat dann jedoch viele der Hindernisse, die dem Einsatz von CO<sub>2</sub> entgegenstanden, ausgeräumt. Dieses, in Verbindung mit einem zunehmenden Blickpunkt auf umweltfreundliche Substanzen, hat zu einem erneuten Interesse an CO<sub>2</sub> geführt. Beim Einsatz von CO<sub>2</sub> ist es jedoch noch immer wichtig sich der einzigartigen Eigenschaften voll bewusst zu sein, d. h. um Schwierigkeiten im Kältemittelkreislauf zu vermeiden, sind bestimmte Vorkehrungen erforderlich.

Das Diagramm in Bild 1 zeigt das Druck-/Temperatur-Verhältnis zwischen CO<sub>2</sub>, R404A, R134a und NH<sub>3</sub>. Die herausragenden Eigenschaften von CO<sub>2</sub> im Vergleich zu den anderen Kältemitteln sind:

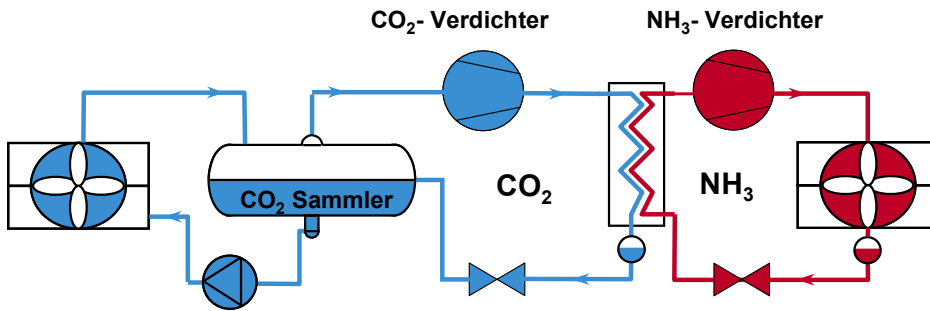


Bild 2 CO<sub>2</sub>-Ammoniak-Kaskadenanlage mit CO<sub>2</sub> Pumpenkreislauf

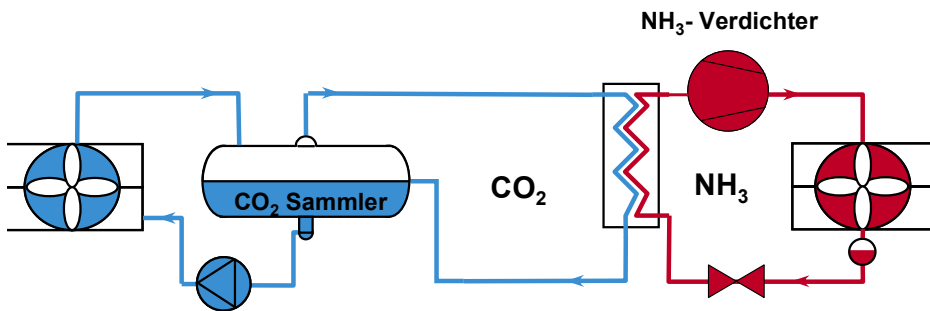


Bild 3 CO<sub>2</sub>-Ammoniak-Kaskadenanlage mit CO<sub>2</sub> as Kälte­träger

- hoher Betriebsdruck bezogen auf eine angegebene Temperatur
- engerer Bereich der Betriebstemperaturen
- Triplepunkt bei viel höherem Druck
- kritischer Punkt bei vergleichsweise sehr niedriger Temperatur

Während der Triple- und der Kritischepunkt bei gewöhnlichen Kältemitteln normalerweise nicht von Bedeutung sind, verhält es sich bei CO<sub>2</sub> anders. Bei 5,2 bar und -56,6 °C wird ein eindeutiger Zustand, Triplepunkt genannt, erreicht. In diesem Punkt treten alle drei Aggregatzustände, d.h. fest, flüssig und gasförmig, gleichzeitig auf und befinden sich in einem thermodynamischen Gleichgewicht. Unter 5,2 bar ist CO<sub>2</sub> nur in festem und dampfförmigem Zustand vorhanden, es sublimiert direkt in die dampfförmige Phase. Unter atmosphärischen Bedingungen tritt CO<sub>2</sub> ausschließlich in fester Form oder dampfförmig auf. Unter atmosphärischem Druck stellt sich eine Temperatur von -78,4 °C ein.

Falls diesen Gegebenheiten nicht mit den sachgemäßen Vorsichtsmaßnahmen begegnet wird, können einige Probleme auftreten. Außerdem liegt der kritische Punkt mit 31,1 °C sehr niedrig: Das beeinflusst die konstruktiven Erfordernisse in einem hohen Maß. Bei dieser Temperatur ist die Dichte der Flüssigkeit mit der des

Dampfes identisch. Als Folge verschwindet der Unterschied zwischen den zwei Zuständen und eine neue Phase, der überkritische Zustand, stellt sich ein.

### CO<sub>2</sub> als Kältemittel

#### Bauarten der CO<sub>2</sub>-Kälteanlagen

CO<sub>2</sub> lässt sich in einer Anzahl unterschiedlicher Bauarten einsetzen. Dieses schließt sowohl die unterkritische als auch die überkritische Betriebsweise ein. Der „klassische“ Kältekreislauf, mit dem wir alle vertraut sind, verläuft unterkritisch, d. h. der gesamte Temperatur- und Druckbereich liegt unterhalb des kritischen Punktes und oberhalb des Triplepunktes. Der einstufige unterkritische CO<sub>2</sub>-Kreislauf ist zwar einfach, hat aber auch Nachteile wegen seines begrenzten Temperaturbereichs und seiner hohen Drucklage.

Zur Konzeption einer leistungsfähigen CO<sub>2</sub>-Kälteanlage sind spezielle anwendungstechnische Kenntnisse erforderlich. Um eine CO<sub>2</sub>-Anlage effizient und störungsfrei zu betreiben und zu warten, muss beachtet werden, dass CO<sub>2</sub> einige charakteristische Merkmale und einzigartige Eigenschaften besitzt. Erfahrungsgemäß wird nach der Entscheidung, eine CO<sub>2</sub>-Anlage zu bauen, eine der ersten Fragen den erforderlichen Auslegungsdruck

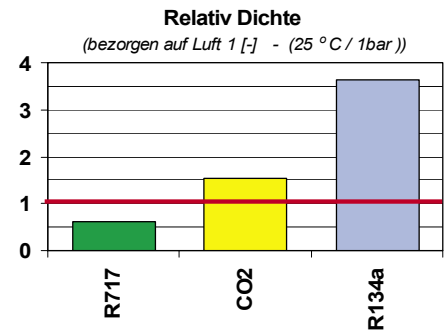


Bild 4 Vergleich der relativen Dichte

betreffen. Während der letzten Jahre wurde eine beträchtliche Anzahl von neuen Komponenten für Anwendungen mit CO<sub>2</sub> entwickelt. Normalerweise ist es heutzutage einfach die „richtigen“ Komponenten zu finden.

Im Allgemeinen sind Ausrüstungsteile mit einem max. Betriebsdruck von 40 bar ausreichend. Jedoch sind für Anlagen mit Heißgasabtauung Komponenten für einen max. Betriebsdruck von 52 bar erforderlich. Natürlich müssen die generell gültigen konstruktiven Forderungen erfüllt werden, wenn jedoch CO<sub>2</sub>-Anlagen konzipiert werden, so lassen sich einige interessante Folgerungen für CO<sub>2</sub>-Kreisläufe aus dem Vergleich mit NH<sub>3</sub>-Anlagen ziehen:

- Dampfleitungen sind vergleichsweise klein im Durchmesser.
- Druckabfälle in Dampfleitungen wirken sich weniger aus.
- CO<sub>2</sub>-Kältemittelpumpen benötigen eine größere Förderhöhe.
- CO<sub>2</sub>-Verdichter haben eine sehr hohe Leistung.
- Bei Auswahl des Kältemittelöles ist zwischen mischbaren und nicht mischbaren Ölen zu unterscheiden. Beide Öltypen erfordern unterschiedliche Öl-/Schmier-systeme.

Die oben erwähnten Fakten sind zwar alle wichtig, sollen aber in diesem Artikel nicht weiter ausgeführt werden. Der Schwerpunkt wird stattdessen auf die Sicherheitsbetrachtungen und auf besondere konstruktive Merkmale gelegt.

### Sicherheitsbetrachtungen

Hinsichtlich der Sicherheitsvorkehrungen für das Personal haben die gewöhnlich eingesetzten Kältemittel im Vergleich zu CO<sub>2</sub> andere charakteristische Eigenschaften:

- Kältemittel, die durch ihren stechenden Geruch wahrnehmbar sind und toxisch wirken, z. B. Ammoniak und Schwefeldioxid (SO<sub>2</sub>).
- Kältemittel ohne besonderen Geruch und ohne kurzfristigen toxischen Effekt, z. B. chlorfreie HFKW- oder halogenfreie Kältemittel.
- Kältemittel, die direkt in den Atmungsprozess eingebunden sind, z. B. CO<sub>2</sub>.

CO<sub>2</sub> ist geruchlos, eine farblose Substanz, eingestuft als nicht brennbares und nicht toxisches Kältemittel.

CO<sub>2</sub> ist schwerer als Luft, d.h. es lagert sich über dem Boden ab. Dieses kann besonders in Gruben oder in beengten Räumen zu gefährlichen Situationen führen. Die Relative Dichte von CO<sub>2</sub> beträgt 1,55 (bezogen auf Luft mit 1). Dieses Risiko erfordert besondere Beachtung bei der Konzeption und während des Betriebs Gaswarnanlagen und/oder Notlüftung sind deshalb in Verbindung mit CO<sub>2</sub> selbstverständlich. Die Ansprechwerte von CO<sub>2</sub> liegen auf niedrigerem Niveau als bei HFKW-Kältemitteln, z. B. bei R134a. Jedoch sind die Warnsignale für geschultes Personal fast ebenso eindeutig wie bei NH<sub>3</sub>.

Als Grenzwert (MAK-Wert / Threshold Limit Value TLV) definiert ist die maximalzulässige Konzentration von CO<sub>2</sub>-Dampf in der Raumluft, die während 8-stündiger Schichten über 40 Stunden pro Woche toleriert werden kann. Die Sicherheitsgrenze für CO<sub>2</sub> liegt in Räumen bei 5000 ppm (0,5%).

Die Luft enthält ca. 0,04% CO<sub>2</sub>. Mit steigender Konzentration treten negative Reaktionen auf:

- 3% Die Atemfrequenz erhöht sich um 100%.
- 5% Die Atemfrequenz erhöht sich um 300%.
- 8-10% Der natürliche Atemvorgang wird gestört, die Atmung wird fast unmöglich. Die Folgen sind Kopfschmerzen, Schwindelanfälle, Schweißausbrüche und Orientierungslosigkeit.
- >10% Möglicherweise Verlust des Bewusstseins und Tod.
- >30% Führt schnell zum Tod.

### Aufspüren von Gas

Gemäß EN 387:2000 ist Gaswarnung in Maschinenräumen erforderlich, wenn die CO<sub>2</sub>-Füllmenge größer ist als der Grenzwert von 0,1 kg CO/m<sup>3</sup> Raumvolumen. Das entspricht ca. 55000 ppm. (prEN378:2005 fordert Gaswarnung bei Füllmengen > 25 kg)

Bild 5  
Flüssigkeitsvolumen (relativ)

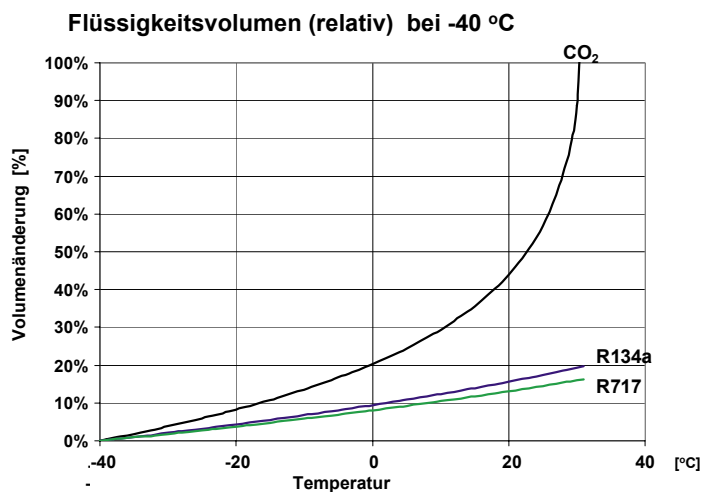


Bild 6  
Eingeschlossener CO<sub>2</sub>-Dampf bei 0°C

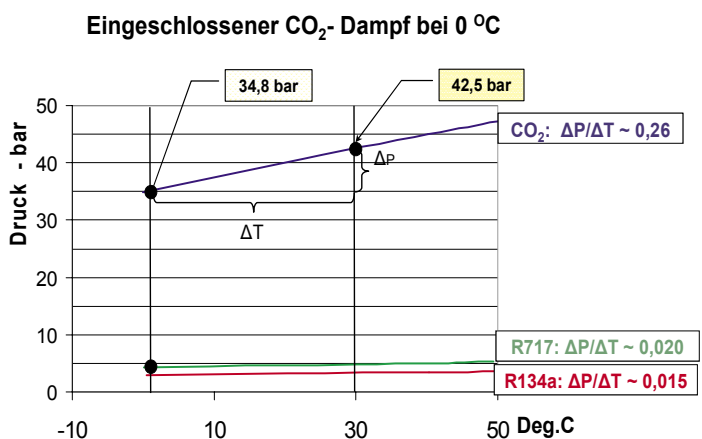
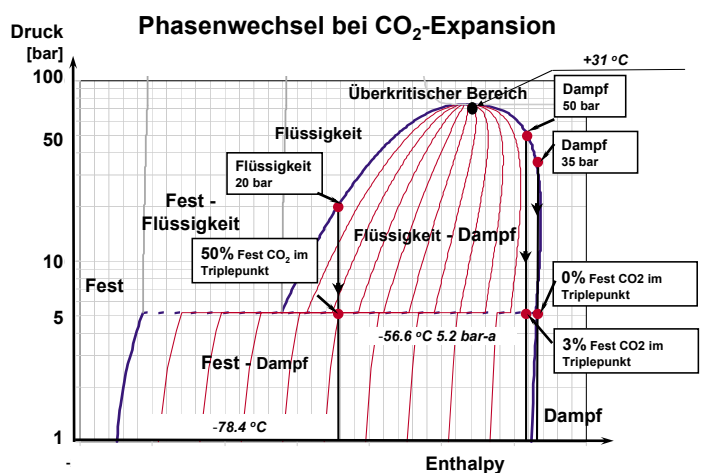


Bild 7  
Expansion von CO<sub>2</sub> im h/log p-Diagramm



- Max. Ansprechwert Voralarm: 55000 ppm (prEN378:2005 19000 ppm)
- Empfehlungen entsprechend IOR Safety Code für CO<sub>2</sub>-Kreisläufe:
- Ansprechwert Voralarm: 5000 ppm
- Ansprechwert Hauptalarm: 10000 ppm

- Detektoren werden empfohlen in Maschinenräumen und in Anwendungstechnischen Räumen, die Ausrüstungsteile mit CO<sub>2</sub>-Füllungen enthalten. Die üblichen Gasdetektoren sind für CO<sub>2</sub> geeignet, aber besonders Infrarotsensoren haben sich als genau, robust und zuverlässig herausgestellt. Diese haben noch einen weiteren Vorteil: sie lösen Alarm nicht unbegründet aus!

Bild 8  
Wasseraufnahme  
von verschiedenen  
Kältemitteln

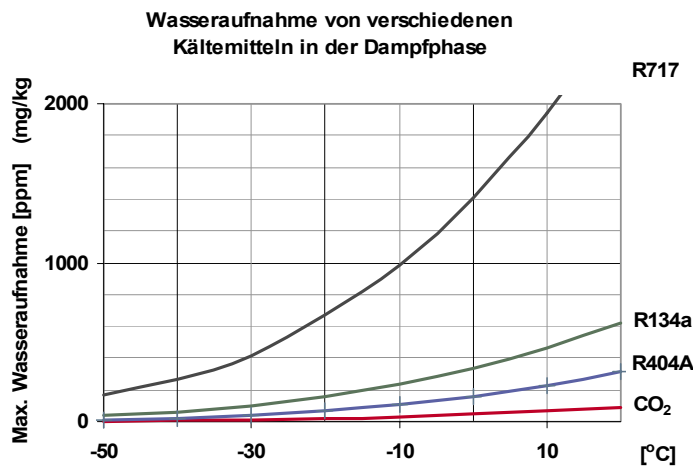
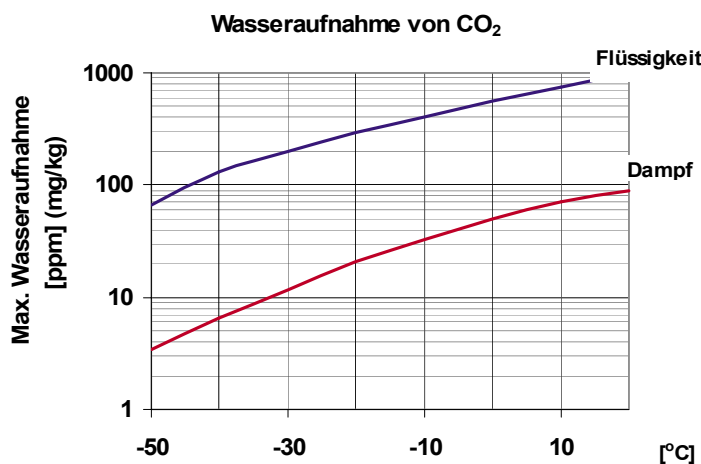
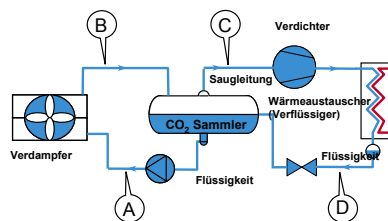


Bild 9  
Wasseraufnahme  
von CO<sub>2</sub>



	Umwälzzahl	Temp. [°C]	Flüssigkeitsanteil [%]	Wassergehalt [ppm]	Max Wasseraufnahme [ppm]	Relativ Feuchte [%]
Abscheider		-40	100	20	130	15,4
		-40	0	1,0	6,5	15,4
A Pumpenvorlauf (A)		-40	100	20	130	15,4
B Pumpenrücklauf (B)	1	-40	0	20	6,5	>100
B Pumpenrücklauf (B)	1,12	-40	10,7	20	20	100
B Pumpenrücklauf (B)	2	-40	50	20	68	29
B Pumpenrücklauf (B)	3	-40	66,7	20	89	22
C Saugleitung (C)		-40	0	1,0	6,5	15,4
D HP-Flüssigkeitleitung (D)		-10	100	1,0	405	0,25

Bild 10 Wasseranteile an einer CO<sub>2</sub>-Pumpenanlage



## Konstruktive Sicherheitsvorkehrungen

### Unbeabsichtigter Druckanstieg

#### Eingeschlossene Flüssigkeit

Eingeschlossene Flüssigkeit ist ein potenzielles Sicherheitsrisiko, welches grundsätzlich beachtet werden muss. Das Risiko ist bei CO<sub>2</sub>-Kreisläufen deutlich höher als bei NH<sub>3</sub> oder R134a. In Bild 5 sind die Änderungen der Flüssigkeitsvolumina der

genannten drei Kältemittel dargestellt. Daraus geht hervor, dass CO<sub>2</sub> weitaus stärker expandiert als NH<sub>3</sub> und R134a, besonders dann, wenn sich CO<sub>2</sub> dem kritischen Punkt nähert.

#### Eingeschlossener Dampf

Normalerweise wird eingeschlossener Dampf in Kälteanlagen nicht unter Sicherheitsaspekten betrachtet. Bei CO<sub>2</sub>-Anlagen muss jedoch ein Phänomen berücksichtigt werden.

Im Vergleich z. B. zu NH<sub>3</sub> oder R134a hat CO<sub>2</sub>, bezogen auf die gleiche Temperatur, eine weitaus höhere Dichte. Dieses ist die Ursache für das große  $\Delta p/\Delta t$ -Verhältnis. Aus Bild 7 geht hervor dass sich der Druck von eingeschlossenem CO<sub>2</sub>-Dampf um ca. 8 bar erhöht, während der Druckanstieg bei NH<sub>3</sub> und R134a nur ca. 0,5 bar beträgt.

### Sicherheitsventile in CO<sub>2</sub>-Anlagen

Die allgemeinen Anforderungen an Sicherheitsventile sind in der EN 13136 festgelegt. Bei CO<sub>2</sub> ist außerdem entscheidend, dass die besonderen Eigenschaften berücksichtigt werden.

Der hohe Triplepunkt von CO<sub>2</sub> verursacht unter besonderen Bedingungen die Bildung von festem CO<sub>2</sub>. In Bild 7 ist der Expansionsprozess in einem Sicherheitsventil unter 3 unterschiedlichen Bedingungen dargestellt. Wenn der Einstelldruck des Sicherheitsventils 35 bar oder niedriger beträgt, in der dampfphase, wird der Druckverlauf in der Abblasleitung den Triplepunkt bei 5,2 bar schneiden, wie in der Linie ganz rechts dargestellt. Unterhalb des Triplepunktes liegt dann reiner Dampf vor.

Wenn der Einstelldruck des Sicherheitsventils in der Dampfphase 50 bar beträgt, wird der Druck in der Abblasleitung den Triplepunkt „passieren“ und 3% CO<sub>2</sub> wird beim Abströmen fest werden. In einer „Worst-case“-Situation kann festes CO<sub>2</sub> die Abblasleitung verstopfen, wenn beispielsweise lange Abblasleitungen mit vielen Bögen montiert werden. Die wirkungsvollste Lösung dieses Problems ist, das Sicherheitsventil ohne Fortsetzung einer Ausblasleitung zu montieren und den Druck aus dem Ventil direkt in die Atmosphäre zu entlasten: Denn der Phasenwechsel des CO<sub>2</sub> findet nicht im Ventil statt, sondern erst kurz danach, d.h. in diesem Fall in der Atmosphäre.

Wenn das Sicherheitsventil eingestellt wird um Flüssigkeit bei 20 bar abzuführen, würde bei einer Entlastung der Triplepunkt „durchfahren“. Daraufhin würden sich 50% des CO<sub>2</sub> in den festen Zustand umwandeln und bei Anschluss einer Abblasleitung bestände hohes Verstopfungsrisiko. Folglich müssen besonders die an Flüssigkeitsleitungen angeschlossenen Sicherheitsventile und Abströmleitungen gegen Bildung von Trockeneis geschützt werden. Eine Möglichkeit besteht darin, die Flüssigkeitsleitung mittels eines Überströmventils in die Saugleitung (Druck größer als 5,2 bar) zu entlasten und den

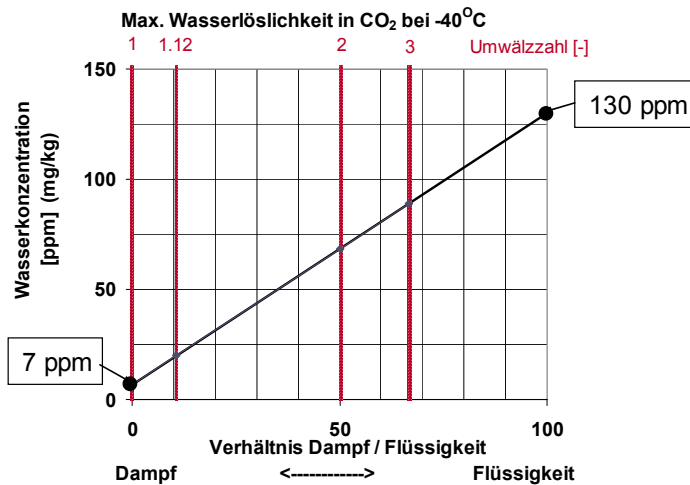
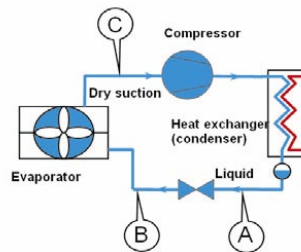


Bild 11  
Maximale Lösbarkeit  
in CO<sub>2</sub>- Pumpenrück-  
laufleitungen

	Temp. [°C]	Flüssigkeitsanteil [%]	Wassergehalt [ppm]	Max Wasseraufnahme [ppm]	Relativ Feuchte [%]
Sammler	-10	100	20	405	4,9
A Flüssigkeitsleitung (A)	-10	100	20	405	4,9
B Einspeisung Verdampfer	-40	18,8	20	30	66,7
C Saugleitung (C)	-40	0	20	6	>100

Bild 12 Wasseranteile in einer CO<sub>2</sub>-DX-Anlage



Druck von dort durch ein Sicherheitsventil ins Freie zu abzuleiten. Dabei muss das Sicherheitsventil ohne weiterführende Ableitung direkt in die Atmosphäre geführt werden, um eine Verstopfung durch festes CO<sub>2</sub> auszuschließen.

Das oben für Sicherheitsventile beschriebene Phänomen muss ebenfalls beim Füllen oder Ablassen von CO<sub>2</sub> während der Wartung berücksichtigt werden. Entscheidend ist, die Vorgänge mit CO<sub>2</sub> in der Dampfphase einzuleiten und solange fortzufahren, bis ein Druck von 5,2 bar erreicht ist. Besonders während der Befüllung sollte man sich unbedingt der für CO<sub>2</sub> typischen Eigenarten bewusst sein: Bis der Druck in der Anlage den Triplepunkt erreicht hat, liegt CO<sub>2</sub> ausschließlich fest oder dampfförmig vor. Außerdem werden sich im System so lange sehr tiefe Temperaturen einstellen, bis der Druck entsprechend angestiegen ist. Beispielweise beträgt bei 1 bar abs. die Sublimationstemperatur -78,40C.

### Wasser in CO<sub>2</sub>-Anlagen

In NH<sub>3</sub>-Kreisläufen wird Öl gewechselt und nicht kondensierbare Gase werden regelmäßig abgeführt um Verunreinigungen,

z. B. durch Schmutzpartikel und Wasser, zu minimieren und den Verflüssigungsdruck zu begrenzen. Im Vergleich zu NH<sub>3</sub>-Kreisläufen ist CO<sub>2</sub> zwar weniger empfindlich, aber falls Wasser auftritt, können sich Schwierigkeiten ergeben. Probleme mit Regelgeräten wurden in einigen CO<sub>2</sub>-Anlagen bekannt. Bei Nachforschungen stellte sich heraus, dass viele dieser Probleme durch Einfrieren von Wasser in den CO<sub>2</sub>-Kreisläufen hervorgerufen wurden. Es wurde aber ebenfalls bekannt, dass gut konzipierte und regelmäßig gewartete CO<sub>2</sub>-Anlagen bei Füllung mit „trockenem“ CO<sub>2</sub> und mit eingebauten Filtertrocknern störungsfrei betrieben werden.

Aus Bild 8 geht die Wasseraufnahme in der Dampfphase bei verschiedenen Kältemitteln hervor. Der zu tolerierende Wassergehalt in CO<sub>2</sub>-Kreisläufen ist bedeutend niedriger als bei anderen gebräuchlichen Kältemitteln. Das Diagramm in Bild 9 zeigt die Wasseraufnahmefähigkeit von CO<sub>2</sub> sowohl im flüssigen als auch im dampfförmigen Zustand in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Aufnahme in der flüssigen Phase ist um ein Mehrfaches höher als in der Dampfphase. Die maximale Wasseraufnahmefähigkeit wird auch als Taupunkt bezeichnet. Unter diesen Grenzen bleibt das Wasser im CO<sub>2</sub> gelöst und richtet keinen Schaden im Kreislauf an. Die Wasser-

moleküle (H<sub>2</sub>O) bleiben gelöst, wenn die Konzentration niedriger ist als die Grenze der maximalen Löslichkeit resp. Wasseraufnahmefähigkeit. Wenn jedoch die Wasserkonzentration über der maximalen Löslichkeitsgrenze liegt, werden die H<sub>2</sub>O-Moleküle aus der Lösung in Form von kleinen Tropfen ausgefällt.

Wenn der Wassergehalt die Grenze der maximalen Wasseraufnahme in einem CO<sub>2</sub>-System überschreitet, können sich, besonders bei Temperaturen unter 0°C, Probleme ergeben: Dann wird das Wasser gefrieren und Eiskristalle bilden. Diese können Regelventile, Magnetventile, Filter, und andere Komponenten verstopfen und blockieren.

### Beispiel 1: Wasser in einer CO<sub>2</sub>-Anlage mit Pumpenbetrieb

In Bild 10 wird das Verhalten von Wasser in einer CO<sub>2</sub>-Anlage dargestellt. Es wird vorausgesetzt, dass sich das System im Gleichgewichtszustand befindet. Dabei beträgt die Verdampfungstemperatur -40°C, die Verflüssigungstemperatur -10°C und die Wasserkonzentration in der flüssigen Phase des Sammlers 20 ppm.

Die relative Feuchte (r. F.) ist ein guter Indikator für den Zustand in der Anlage. Die relative Feuchte ist definiert als das Verhältnis zwischen dem tatsächlichen Wassergehalt und der maximalen Wasseraufnahmefähigkeit des Kältemittels. Die kritische Grenze für die Relative Feuchte beträgt 100%. Wenn der Wassergehalt diesen Wert überschreitet, werden Wassermoleküle in Form von kleinen Tropfen aus der Lösung ausgefällt. Bei niedriger Temperatur werden diese sofort gefrieren.

Die großen Unterschiede zwischen der maximalen Wasseraufnahme im dampfförmigen und im flüssigen Zustand von CO<sub>2</sub> (139/6,5 ≈ 20) haben starke Auswirkungen auf die Verteilung des Wassers in CO<sub>2</sub>-Pumpenanlagen. Das flüssige CO<sub>2</sub>, das sich zwischen Abscheider und Verdampfer (A) befindet, enthält etwa die 20fache Wassermenge als der CO<sub>2</sub>-Dampf (C) in der Saugleitung zum Verdichter. Es ist offensichtlich, dass in der Verdampferschlange (A-B) das höchste Risiko besteht, da dort die Konzentration hoch und die Temperatur niedrig ist.

In der Pumpenrücklaufleitung (B) bestehen komplexe Bedingungen: u. a. von der Umwälzzahl abhängig, ändern sich die Anteile des Kältemittels in der flüssigen und

(A) Pumpenvorlaufleitung	r. F. = 15,4%	Die beste Stelle um Filter mit adsorbierender Wirkung zu montieren. Die Relative Feuchte hat einen akzeptablen Wert und der Druckabfall ist nicht kritisch.
(B) Pumpenrücklaufleitung	r. F. ≈ 22%	Hier treten 2 Schwierigkeiten auf: Es besteht eine Zwei Phasenströmung und die Gefahr, dass sich freies Wasser bildet. Falls sich freies Wasser bildet, gefrieren die kleinen Tropfen unter entsprechenden Temperatur Bedingungen, bevor diese vom Kern absorbiert werden können. Die Beachtung des Druckabfalls ist hier ausschlaggebender als in einer Flüssigkeitsleitung.
(C) Saugleitung z. Verdichter	r. H. ≈ 15%	Hauptsächlich wegen des Druckabfalls nicht akzeptabel.
(D) Flüssigkeitsleitung (HD)	r. F. ≈ 0,25%	Infolge der niedrigen Feuchte nicht effizient.

Beispiel 1 Filtertrockner in CO<sub>2</sub>-Pumpenanlagen

(A) Flüssigkeitsleitung	r. F. = 4,9%	Hier wird der Filtertrockner im Normalfall trotz der geringen Feuchte montiert. Der Druckabfall ist nicht bedenklich.
(B) Flüssigkeit / Dampfleitung	r. F. ≈ 67%	Es besteht Zweiphasenströmung. Gefahr, dass nicht in Lösung ergangenes Wasser ausgefällt wird. (nach Exp.-Vtl).
(C) Saugleitung	r. F. = 100% +	Nicht akzeptabel wegen des Druckabfalls und da ungelöstes Wasser ausgefällt wird und gefrieren ausgefalltes H <sub>2</sub> O kann.

Beispiel 2 Filtertrockner CO<sub>2</sub>-Anlagen mit Trockenexpansion (DX)

in der dampfförmigen Phase. Bei 3facher Umwälzung, verteilen sich die Phasenanteile auf 67% Flüssigkeit und 33% Dampf. Es wird vorausgesetzt, dass sich die maximale Wasseraufnahme proportional zum Verhältnis Flüssigkeit zu Dampf verhält ( $0,67 \times 130 + 0,33 \times 6,5 = 89$  ppm).

Bei einer Begrenzung des maximalen Wassergehaltes auf 89 ppm beträgt die relative Feuchte 22%. Das liegt weit unter der kritischen Grenze von 100%. Die hier als Beispiel dargestellte Anlage sollte ohne Probleme durch „eingefrorene“ Komponenten zu betreiben sein. Trotzdem wird immer wieder von Reklamationen durch eingefrorene Bauteile berichtet, da diese Fakten nicht immer beachtet werden.

Aus Bild 11 ist ersichtlich, dass sich bei einer Verkleinerung der Pumpenumwälzzahl auf das 1,12fache, die relative Feuchte auf 100% erhöht.

In dem oben beschriebenen Beispiel beträgt die relative Feuchte während des normalen, kontinuierlichen Betriebes ca. 22%. Wenn in diesem Beispiel die Kältemittelzuführung in den Verdampfer unterbrochen wird, beginnt das im Verdampfer verbliebene CO<sub>2</sub> zu verdampfen nachdem

etwa 90% des CO<sub>2</sub> verdampft sind, wird die relative Feuchte auf 100% steigen, dann beginnt das Wasser in Form kleiner Tropfen aus der Lösung auszufallen und zu gefrieren. Es ist nicht ausreichend von der maximalen Lösbarkeit des Flüssigkeits-/Dampfgemisches als akzeptable Wasserkonzentration in einer Anlage auszugehen. Um einen störungsfreien Betrieb zu gewährleisten, muss der Wassergehalt deutlich unter der maximalen Löslichkeitsgrenze des CO<sub>2</sub>-Dampfes liegen.

**Beispiel 2: Wasser in einer Anlage mit Trockenexpansion (DX)**

In Bild 12 wird das Verhalten von Wasser in einer DX-Anlage dargestellt. Es wird vorausgesetzt, dass sich das System im Gleichgewichtszustand befindet. Dabei beträgt die Verdampfungstemperatur -40°C, die Verflüssigungstemperatur -10°C und die Wasserkonzentration in der flüssigen Phase des Sammlers 20 ppm.

Im Vergleich zu einer Pumpenanlage ist die Verteilung der Wasseranteile in einer Anlage mit Trockenexpansion (DX-Anlage) unkompliziert. Angenommen, die Anlage enthält 20 ppm im Sammler, so wird diese Wassermenge auch im Kreislauf zirkulieren. In der Flüssigkeitsleitung (A)

wird die relative Feuchte lediglich 4,9% betragen, weil die maximale Löslichkeit bei -10°C viel höher als bei -40°C ist. Hinter dem Expansionsventil fällt die Temperatur auf -40°C und ein Teil der Flüssigkeit liegt dampfförmig vor (B). An dieser Stelle steigt die relative Feuchte auf 67%. Nach dem Verdampfer ist das CO<sub>2</sub> verdampft und befindet sich ausschließlich in der Dampfphase (C). An dieser Stelle erhöht sich die relative Feuchte auf 100% und das nicht lösbare Wasser wird in Form kleiner Tropfen ausgefällt. Wie auch bei Pumpenanlagen ist die aus dem Verdampfer herausführende Leitung die gefährdetste Stelle der Anlage für das „Einfrieren“ von Komponenten. Um einen störungsfreien Betrieb sicherzustellen, muss auch in diesem Fall der Wassergehalt unter der maximalen Grenze für die Wasseraufnahmefähigkeit liegen.

Die ersten Anzeichen für eine zu hohe Wasserkonzentration in CO<sub>2</sub>-Anlagen wirken sich normalerweise in der Fehlfunktion von Regelarmaturen aus. Die Erfahrungen haben jedoch auch gezeigt, dass CO<sub>2</sub>-Anlagen mit einfacher ON/OFF-Regelung weniger empfindlich gegen Wasser/Feuchtigkeit sind. Unabhängig von der Bauart der CO<sub>2</sub>-Anlage wird dringend empfohlen den Wassergehalt auf einem niedrigen Niveau zu halten. Wenn der Gehalt von ungelöstem Wasser – d.h. über 100% relative Feuchte hinaus – hoch ist, tritt die Gefahr von chemischen Reaktionen in Form einer Bildung von Säuren und anderen Schadstoffen ein.

**Entfernen von Wasser/Feuchtigkeit**

Die Überwachung des Wassergehalts in einem Kältekreislauf ist eine sehr effiziente Methode um das „Einfrieren“ von Bauteilen und die vorher erwähnten chemischen Reaktionen zu vermeiden.

Bei fluorierten Kältemitteln werden normalerweise Filtertrockner zur Bindung von Wasser eingesetzt, üblicherweise Bauarten mit Kernen aus Zeolith. Zeolith hat extrem enge Poren und wirkt als Molekularsieb. Die Wassermoleküle sind klein genug um in das Sieb einzudringen und werden infolge ihrer polaren Struktur im Inneren der Zeolithmoleküle absorbiert. Die Moleküle von R134a sind zu groß um in das Sieb einzudringen. Mit dem Ersetzen des Filtertrockners wird das Wasser entfernt. CO<sub>2</sub> hat unpolare Moleküle, folglich ist der Vorgang der Trennung unterschiedlich. Ebenso wie Wassermoleküle sind CO<sub>2</sub>-Moleküle klein genug um in das Molekularsieb einzudringen. Die Wassermole-

Farbe	RH [%]	Temperatur [°C]							
		-50	-40	-30	-20	-10	0	10	20
Grün	2,4	1,6	3,1	4,8	7,0	9,7	13	18	24
Gelb	9,6	6,3	12	19	28	39	53	72	96

Tabelle 1 Begrenzung des Farbumschlags bei flüssigem CO<sub>2</sub> mit Indikator „N“ (r. F. 2,4 → 9,6%)

küle werden jedoch auf der Oberfläche des Molekularsiebs adsorbiert und reagieren dabei so, dass sie die CO<sub>2</sub>-Moleküle infolge der unterschiedlichen Polarität „rauswerfen“.

Filtertrockner mit Zeolith können nicht für NH<sub>3</sub>-Kreisläufe eingesetzt werden, weil sich sowohl Wasser als auch Ammoniak äußerst polar verhalten. Obwohl die Zeolithfilter in CO-Anlagen abweichend vom Normalfall funktionieren, ist ihre Wirkung recht gut.

**Wo sollte der Filter montiert werden?** Auch für Filtertrockner ist die Relative Feuchte (r. F.) ein guter Indikator für ihre optimale Leistungsfähigkeit. Weitere wichtige Kriterien sind der Druckabfall und das Verhalten bei Zweiphasenströmung.

**Aufspüren von Wasser/Feuchtigkeit in CO<sub>2</sub>-Anlagen**

Wie bei fluorierten Kältemitteln lässt sich der Zustand einer CO<sub>2</sub>-Anlage durch Schaugläser überwachen. Entscheidend ist dabei, dass die Auswahl und die Montage korrekt erfolgen. Die meist üblichen Indikatoren reagieren auf die relative Feuchte im Kältemittel. Ein typischer Indikator (Typ „N“) für H-FCKW- und FCKW-Kältemittel hat bei CO<sub>2</sub> die folgenden Grenzen für den Farbumschlag: r. F. 2,4% → grün, r. F. 9,6% → fl gelb.

**Wie gelangt Wasser in CO<sub>2</sub>-Anlagen?** Abweichend von NH<sub>3</sub>-Anlagen liegt der Druck in CO<sub>2</sub>-Anlagen immer über dem atmosphärischen Druck. Trotzdem kann

Wasser/Feuchtigkeit auf fünf verschiedene Wege in einen CO<sub>2</sub>-Kreislauf eindringen:

- mittels Diffusion
- bei Wartungs- und Reparaturarbeiten
- durch feuchte Bauteile, die vor der Montage nicht vollständig getrocknet werden
- durch Befüllen mit Öl, welches durch Wasser/Feuchtigkeit verunreinigt ist
- durch Füllen mit CO<sub>2</sub>, welches Wasser/Feuchtigkeit enthält

Selbstverständlich müssen alle diese Möglichkeiten für das Eindringen von Wasser ausgeschlossen oder minimiert werden.

Um zwei Szenarien zu veranschaulichen, stellt man sich bitte einen Anlagenbauer vor:

- Dieser glaubt, CO<sub>2</sub> sei ein sehr sicheres Kältemittel und könnte folglich unter Berücksichtigung der von Ammoniak bekannten Sicherheitsvorkehrungen gehandhabt werden. Die Durchführung einer Reparatur würde das Öffnen des Kältekreislaufs erfordern. Nach dem Öffnen des Kreislaufs träte Luft ein und die Feuchtigkeit aus der Luft würde innerhalb der Verrohrung kondensieren. Falls der Kreislauf anschließend nicht gründlich evakuiert würde, so würde mit Sicherheit Wasser im Kreislauf verbleiben.
- In einem anderen Fall berücksichtigt „unser“ Anlagenbauer nicht, dass das in der Anlage verwendete POE-Öl stark hygroskopisch ist. Nach Öffnen des Verschlusses des Ölbehälters bliebe der Behälter vor dem Füllvorgang offen stehen. Nach dem Füllen und der Wiederinbetriebnahme würde das mit dem Öl eingebrachte Wasser dann die vorher beschriebenen Schwierigkeiten verursachen.

Aus Berichten ist ersichtlich, dass unvollständiges Entfernen von Wasser, infolge unzureichender Evakuierung, eine der wesentlichen Ursachen für die Kontamination von CO<sub>2</sub>-Anlagen durch Wasser ist. Evakuierung, wie sie bei Ammoniak ausreicht, reicht nicht für CO<sub>2</sub>-Anlagen aus:

Bei CO<sub>2</sub> muss weitaus gründlicher evakuiert werden.

**Schlussfolgerung**

CO<sub>2</sub> hat zwar gute Eigenschaften, besonders bei tiefen Temperaturen, ist aber kein Ersatz für NH<sub>3</sub>. Die meisten industriellen CO<sub>2</sub>-Kälteanlagen sind Hybridanlagen mit Ammoniak auf der NT-Seite und CO<sub>2</sub> auf der TK-Seite entweder als Kaskadenteil oder als verdampfender Kälte Träger.

In vielerlei Hinsicht ist CO<sub>2</sub> ein einfach zu beherrschendes Kältemittel, aber es verfügt auch über einige ungewöhnliche und unbedingt zu beachtende Charakteristika im Vergleich zu anderen Kältemitteln.

Wenn diese Unterschiede bekannt sind und berücksichtigt werden, so dient das der Vermeidung von Reklamationen. Es ist nicht schwierig mit den besonderen, in diesem Artikel behandelten Problematiken umzugehen. Entscheidend aber ist, dass man sich der besonderen Eigenschaften bewusst ist und die erforderlichen Vorsichtsmaßnahmen einhält.

Die Verfügbarkeit von Komponenten für industrielle CO<sub>2</sub>-Kälteanlagen mit einem maximalen Betriebsdruck von ca. 40 bar ist gut. Mehrere Hersteller von Komponenten für traditionelle Kältemittel können auch etliche Bauteile für CO<sub>2</sub>-Anlagen liefern. Die Verfügbarkeit von Komponenten für 52 bar ist geringer als für 40 bar, aber mit Hilfe entsprechender konzeptioneller und konstruktiver Methoden lassen sich passende Lösungen für CO<sub>2</sub> anbieten. ■

**Quellenverzeichnis**

- 1 Broesby-Olsen, Finn Laboratory of Physical Chemistry, Danfoss A/S; International Symposium on HCFC Alternative Refrigerants, Kobe 1998; IIF – IIR Commission B1, B2 und E2, Purdue University Technological development meeting environment preservation
- 2 Broesby-Olsen, Finn Laboratory of Physical Chemistry, Danfoss A/S; IIF – IIR Commissions B1, B2, E1 und E2 – Aarhus, Denmark, 1996 Chemical reactions in Ammonia, Carbon Dioxide and Hydrocarbon systems
- 3 P.S. Nielsen & T. Lund IIR - Albuquerque, New Mexico 2003 Introducing a New Ammonia/CO<sub>2</sub> Cascade Concept for Large Fishing Vessels
- 4 Pearson S. F. Natural Working Fluids 2004, 6th IIR-Gustav Lorentzen Conference Rational designs for suction pipes to liquid refrigerant pumps
- 5 Vestergaard, N. P. IIR – Orlando, Florida 2004 CO<sub>2</sub> in Subcritical Refrigeration Systems

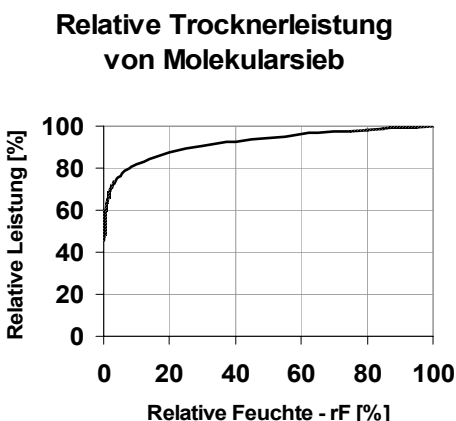


Bild 13 Relative Feuchte von Filtertrocknern