

# 3 Vergleich der natürlichen Kältemittel untereinander für eine Vorauswahl

Michael Kauffeld

Aus den in der Einleitung und im Kapitel 2 „Thermodynamische Eigenschaften natürlicher Kältemittel“ gemachten Ausführungen lässt sich die in Tabelle 3.1 gezeigte Übersicht der natürlichen Kältemittel im Vergleich zu ausgewählten synthetischen Kältemitteln erstellen. Die natür-

**Tabelle 3.1** Vergleich von ausgewählten Kältemitteln

	Normal- siede- punkt in °C	kritische Tempera- tur in °C	Druck in bar bei Siede- temperatur von			Druck- verhältnis 0 °C / 40 °C	theor. Kälteleis- tungszahl 0 °C / 40 °C <sup>1)</sup>	brenn- bar	giftig	GWP <sub>100</sub> Jahre [UNEP RTOC 2018]	vol. Verdamp- fungswärme bei 0 °C in kJ/m <sup>3</sup>
			-30 °C	0 °C	40 °C						
R32	-51,7	78,4	2,7	8,1	24,8	3,0	3,8	ja	nein	704	6970
R134a	-26,1	101,1	0,8	2,9	10,2	3,5	3,8	nein	nein	1360	2870
R404A	-46,5	72,1	2,1	6,1	18,2	3,0	3,4	nein	nein	4200	5070
R407C	-43,6	86,0	1,9	5,6	17,5	3,4	3,7	nein	nein	1700	4230
R410A	-51,4	72,5	2,7	8,0	24,3	3,0	3,6	nein	nein	2100	6780
R507A	-46,7	70,9	2,1	6,2	18,7	3,0	3,6	nein	nein	4300	5230
R1234yf	-29,4	94,7	0,99	3,16	10,18	3,2	3,6 <sup>2)</sup>	ja	nein	< 1	2882
R600a Isobutan	-11,7	134,7	0,5	1,6	5,3	3,4	3,9	ja	nein	< 1	1510
R290 Propan	-42,2	96,7	1,7	4,7	13,7	2,9	3,8	ja	nein	< 1	3880
R1270 Propen	-47,7	92,4	2,1	5,9	16,5	2,8	3,8	ja	nein	< 1	4670
R717 Ammoniak	-33,3	132,3	1,2	4,3	15,5	3,6	4,1	(ja)	ja	0	4360
R718 Wasser	100,0	390,0	(0,0004) <sup>3)</sup>	0,006	0,074	12	3,8	nein	nein	0	12
R744 Kohlendi- oxid	(-78,4) <sup>3)</sup>	31,0	14,3	34,8	90- 120	2,6 - 3,45	2,0 GC = 105 bar	nein	< 10 %	1	22550

<sup>1)</sup> ohne Unterkühlung, ohne Überhitzung, ohne inneren Wärmeüberträger (IWÜ) mit coolpack 1.50 berechnet, isentroper Gütegrad Verdichter 0,7

<sup>2)</sup> ohne Unterkühlung, ohne Überhitzung, ohne inneren Wärmeüberträger (IWÜ) mit NIST Cycle\_D-HX 1.0 berechnet, isentroper Gütegrad Verdichter 0,7

<sup>3)</sup> Sublimation

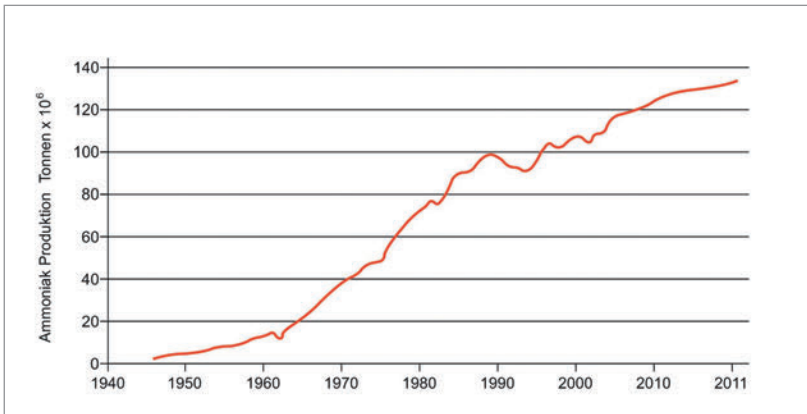
lichen Kältemittel sind grau hinterlegt. Insbesondere beim Treibhauspotenzial schneiden die natürlichen Kältemittel deutlich besser ab als die HFKW und erreichen zu R1234yf vergleichbare Werte. Sehr deutlich sind auch die Unterschiede in der volumetrischen Verdampfungswärme von Wasser und Kohlendioxid im Vergleich zu den anderen Kältemitteln. Wasser hat einen sehr niedrigen und CO<sub>2</sub> einen sehr hohen Wert. Dies führt zu entsprechend großen Verdichtervolumenströmen bei Wasser und sehr kleinen bei CO<sub>2</sub>. Beim Druckverhältnis einer zwischen 0 °C Verdampfungstemperatur und 40 °C Verflüssigungstemperatur arbeitenden Kälteanlage liegen bis auf Wasser alle dargestellten Kältemittel bei ähnlichen Werten. Das hohe Verdichtungsverhältnis beim Kältemittel Wasser erfordert besondere Sorgfalt bei der Auswahl der Wärmeübertrager, um den Temperaturhub und damit das Druckverhältnis möglichst klein zu halten.

Basierend auf den Ausführungen in den Kapiteln 1 und 2 sowie den Informationen aus Tabelle 3.1 lässt sich eine erste grobe Bewertung der Kältemittel vornehmen, siehe Tabelle 3.2. Wie man sieht, gibt es kein Kältemittel mit durchgängig positiver (markiert mit grünem Feld) Bewertung. Einen Kompromiss wird man also immer eingehen müssen. Entweder arrangiert man sich mit der Toxizität von Ammoniak oder den hohen Drücken bei CO<sub>2</sub>, der Brennbarkeit bei Kohlenwasserstoffen (oder HFO) oder den großen Abmessungen und geringen Drücken im Vakuum bei Wasser als Kältemittel.

**Tabelle 3.2** Übersicht der Eigenschaften von Kältemitteln

	GWP	brennbar	giftig	Kosten für KM	Kosten Anlage	Verdichtervolumen	theoretische Kälteleistungszahl
HFKW	hoch	nein	nein	moderat	niedrig	mittel	gut
HFO	niedrig	moderat	nicht akut	hoch	mittel	mittel	gut
Kohlenwasserstoffe	niedrig	ja	nein	niedrig	mittel	mittel	gut
Kohlendioxid	niedrig	nein	ab 10 %	niedrig	mittel	klein	mittel
Ammoniak	keins	entflammbar	ja	niedrig	höher	mittel	sehr gut
Wasser	keins	nein	nein	niedrig	mittel	sehr groß	gut

Die nachfolgenden Kapitel geben genauere Auskunft über die optimalen Anwendungen mit den jeweiligen natürlichen Kältemitteln und deren Vor- und Nachteile gegenüber den synthetischen Kältemitteln.



**Abbildung 4.1**  
Entwicklung Ammoniakproduktion Jahresmengen seit 1950

### 4.1.2 Verwendung von Ammoniak

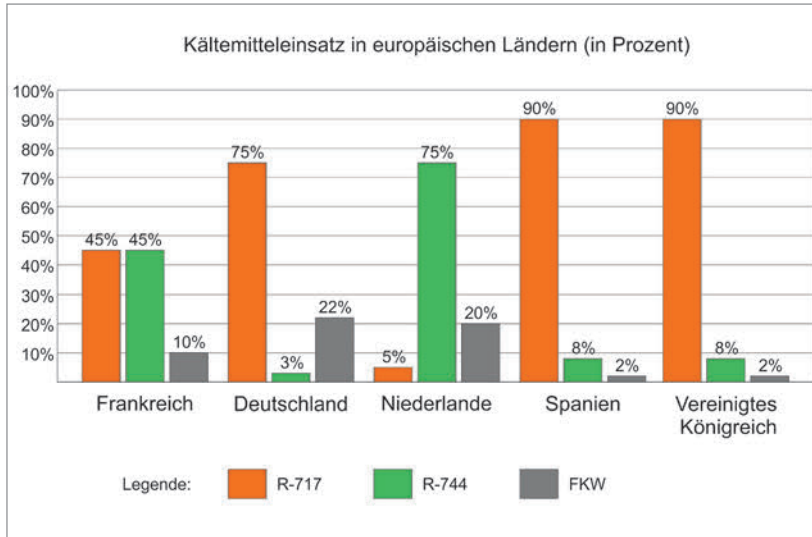
Wie Abbildung 4.1 zeigt, hat die Ammoniakproduktion seit dem Zweiten Weltkrieg stetig zugenommen. Vor allem der weltweit zunehmende Einsatz von Düngemitteln hat hierzu beigetragen. In den 1950er-Jahren setzte man in den USA erstmalig Ammoniumsulfat und -nitrat im Getreide- und Baumwollanbau ein. Dies führte dazu, dass der Ertrag verzehnfacht werden konnte. Ohne den Einsatz dieser Düngemittel könnte man den heutigen weltweiten Bedarf an Lebensmitteln in der Landwirtschaft nicht mehr erzeugen.

2013 wurden weltweit über 150 Millionen Tonnen Ammoniak produziert. Über 80 % der heutigen Produktion wird für die Herstellung von Düngemittel verwendet. Durch den Einsatz in der Landwirtschaft wird Ammoniak wieder dem natürlichen Stickstoffzyklus zugeführt und verbleibt in der Natur.

Der überwiegende Rest der Produktion findet in der chemischen Industrie Verwendung. Der aus Ammoniak gewonnene Harnstoff wird beispielsweise bei der Herstellung von synthetischen Textilien und Fasern, in der Pharma-Industrie sowie in der Dieselmotortechnik als Harnstofflösung (AdBlue) zur Stickstoffreduzierung eingesetzt. Im Hüttenwesen wird Ammoniak zum Blankglühen von Stählen sowie zum Extrahieren von Zink und Nickel genutzt.

Ein weiterer Einsatzbereich ist die Rauchgasreinigung von Kraftwerkabgasen. Dort werden die im Rauchgas enthaltenen Stickstoffoxide und Schwefeldioxyde, ähnlich wie in der Dieselmotortechnik, mithilfe von aus Ammoniak gewonnenem Harnstoff katalytisch gereinigt.

Ungefähr 5 % der produzierten Ammoniakmenge wird in der Kältetechnik als Kältemittel eingesetzt. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass für kältetechnische Einsätze ein wesentlich höherer Reinheitsgrad erforderlich ist, als für andere chemische Anwendungen. Während z. B. für die Düngemittelproduktion 99,5 % ausreichend ist, muss für die Kältetechnik ein Reinheitsgrad von 99,95 % erreicht werden. In der Kältetechnik spricht man deshalb auch von wasserfreiem oder trockenem Ammoniak.



**Abbildung 4.2**  
Kältemiteileinsatz in der europäischen Lebensmittelindustrie, Stand 2012

### 4.1.3 Einsatz und wirtschaftliche Bedeutung in der Kältetechnik

Aufgrund der guten thermodynamischen Eigenschaften sowie der umweltneutralen Wirkungsweise hat Ammoniak das Potenzial, eine wesentliche Rolle als neues – eigentlich altes – Kältemittel zu spielen. Ammoniak wurde in den vergangenen Jahrzehnten vor allem in der industriellen Kältetechnik verwendet. Mittlerweile hat sich der Einsatzbereich auf Anwendungen erweitert, die bisher nur fluorierten Kältemitteln vorbehalten waren.

Abbildung 4.2 zeigt, dass die Akzeptanz und der Einsatz von Ammoniak in den einzelnen europäischen Ländern sehr verschieden sind. Gründe hierfür sind unterschiedliche nationale Gesetzgebungen und fachliche Erfahrungen. Aufgrund der seit Januar 2015 geltenden F-Gas-Verordnung Nr. 517/2014 über fluorierte Treibhausgase ist jedoch davon auszugehen, dass der Einsatz von Ammoniak europaweit stark zunehmen wird.

## 4.2 Thermodynamik

### 4.2.1 Kriterien für die Auswahl

Bei der Auswahl des Kältemittels sind mehrere – sich zum Teil widersprechende – Eigenschaften zu berücksichtigen. Diese lassen sich in zwei Hauptgruppen 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 leiten, um die *Sicherheit* von Ausrüstung und Personal zu gewährleisten.

Darüber hinaus sind lokale, nationale und internationale Vorgaben, wie Gesetze, Vorschriften, Normen und Verordnungen, sowie spezifische Kundenanforderungen zu berücksichtigen.

Nicht zuletzt sind natürlich die Betriebs- und Investitionskosten bei der Auswahl der Anlage mitentscheidend.

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

- Dampfdruckniveau/Sättigungstemperaturen
- kritische Temperatur und Druck
- Molmasse
- volumetrische Kälteleistung

Der zur Erzeugung der benötigten Kälteleistung erforderliche Sauggasvolumenstrom ist im Wesentlichen vom saugeitigen Sättigungsdruck abhängig. Volumenstrom und Saugdruck verhalten sich hier in etwa umgekehrt proportional. Je höher der Saugdruck des Kältemittels, desto geringer ist der benötigte Volumenstrom, da mit steigendem Saugdruck die volumetrische Kälteleistung zunimmt. Um einen möglichst kleinen und kostengünstigen Verdichter einsetzen zu können, sollte das auszuwählende Kältemittel deshalb eine möglichst hohe volumetrische Kälteleistung bei der benötigten Verdampfungs-temperatur aufweisen.

Parallel hierzu ist die kritische Temperatur des Kältemittels zu berücksichtigen. Es ist sicherzustellen, dass die Kondensationstemperatur immer deutlich unterhalb der kritischen Temperatur liegt. Dies gewährleistet, dass die latente Kondensationswärme auf der Hochdruckseite nahezu der latenten Verdampfungswärme bei Saugdruck entspricht und damit der Anteil an Flash-Gas am Expansionsventil auf ein Minimum reduziert wird.

Die Molmasse bestimmt nicht nur die Gasdichte des Kältemittels und dadurch das Hubvolumen des Verdichters, sondern auch die Schallgeschwindigkeit des Gases und damit auch die Strömungsgeschwindigkeiten, die in Rohren, Ventilen und an den Kompressoranschlüssen mit vertretbaren Druckverlusten erreicht werden dürfen.

Um die jeweiligen Eigenschaften von Ammoniak besser einordnen zu können, sind diese in den kommenden Abschnitten jeweils den Eigenschaften von R1234yf, R134a und R407A gegenübergestellt.

### 4.2.2 Haupteigenschaften

Um eine erste Einschätzung zur Leistungsfähigkeit eines Kältemittels zu erlangen, kann rechnerisch die volumetrische Kälteleistung herangezogen werden. Dieser lässt sich aus dem Produkt von spezifischer Verdampfungsenthalpie und Gasdichte ermitteln.

Anhand der Werte aus Tabelle 4.3 ergeben sich für die volumetrischen Kälteleistungen folgende Ergebnisse (bei  $t_0 = -10\text{ °C}$ ):

R717	3.100 kJ/m <sup>3</sup>
R1234yf	2.112 kJ/m <sup>3</sup>
R134a	2.080 kJ/m <sup>3</sup>
R407A	3.306 kJ/m <sup>3</sup>

sichtigt werden, dass Wärmeübertrager für synthetische Kältemittel sowie für Kohlenwasserstoffe und  $\text{CO}_2$  mit besser leitenden Werkstoffen (Kupfer) gebaut werden können und sich die besseren thermodynamischen Eigenschaften von Ammoniak dadurch teilweise mehr als kompensieren (siehe Kapitel 4.2.2.4)

### 4.3 Anlagentechnische Aspekte

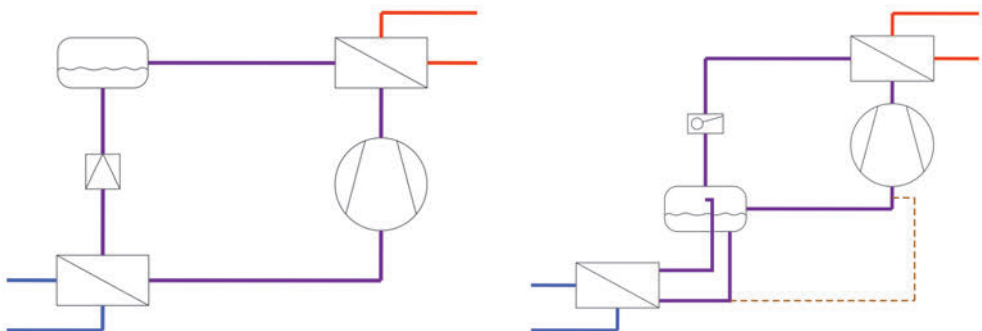
#### 4.3.1 Anlagensysteme und Bauarten

##### 4.3.1.1 Überflutete und trocken verdampfende Systeme/ Flüssigkeitsabscheider

Ammoniak-Kälteanlagen werden heute überwiegend als überflutete Systeme konzipiert und gebaut. Trockenverdampfende Systeme kommen vor allem dann zum Einsatz, wenn die Kältemittelfüllmengen der Anlagen gering gehalten werden müssen. Gleichzeitig ist der Anlagenaufbau der trocken verdampfenden Systeme einfacher, er entspricht eher der bekannten Technik, die auch für die synthetischen Kältemittel eingesetzt wird. Ein Argument für den Einsatz der Trockenverdampfung ist die wesentlich einfachere Ölrückführung. Hier ist jedoch zu berücksichtigen, dass die hierfür geeigneten Öle deutlich teurer und aufgrund ihrer ausgeprägten hygroskopischen Eigenschaften mit besonderer Sorgfalt einzusetzen sind.

Für den Einsatz der überfluteten Systeme spricht vor allem die höhere Effizienz (COP/EER) der Anlagen. Die Ölrückführung ist zwar aufwendiger und die Kältemittelfüllmenge höher, doch sowohl Ölrückführung als auch die Reduzierung der Füllmengen sind heute einfach und gut beherrschbar. So konnten die Kältemittelfüllmengen der überfluteten Systeme mithilfe von optimierten Wärmeübertragerkonstruktionen und Flüssigkeitsabscheidesystemen stark reduziert werden.

Zum Vergleich sind in Abbildung 4.10 die stark vereinfachten RI-Fließbilder der beiden Systeme dargestellt.



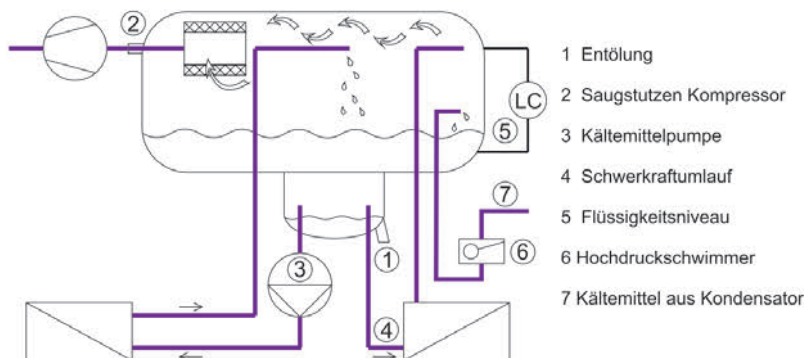
**Abbildung 4.10** Trockene Verdampfung (links), überflutete Verdampfung (rechts)

### 4.3.1.2 Flüssigkeitsabscheider

In überfluteten Systemen wird das im Kondensator verflüssigte Kältemittel über einen Hoch- oder Niederdruckschwimmer in den Flüssigkeitsabscheider entspannt. Der Flüssigkeitsabscheider wird hierbei als Niederdruck-Kältemittelsammler und gleichzeitig zum Schutz des Verdichters genutzt, indem er die vom Verdampfer zurückkommenden flüssigen und gasförmigen Anteile trennt. Die Flüssigkeit fällt aufgrund der Dichte zu Boden, das Gas kann vom Verdichter abgesaugt werden.

Bei der Auslegung des Flüssigkeitsabscheiders ist darauf zu achten, dass dieser ausreichend groß bemessen wird. Die Dimensionierung des Abscheiders sollte zunächst die Füllmenge der Anlage einbeziehen (Sammlerfunktion) und gleichzeitig auch mögliche Grenz-Betriebsbedingungen, die außerhalb der Auslegungsbedingungen liegen können, berücksichtigen. Hierzu gehört bspw. die Einschaltssituation einer Kälteanlage mit einem warmen Kälte Träger: Bedingt durch die höhere Temperaturdifferenz zwischen Verdampfungs- und Kälte-träger-temperatur wird die Leistung des Wärmeübertragers erhöht. Dies führt zu höheren Kältemittel-Volumenströmen auf der Rücklaufseite des Verdampfers. In Folge kann es zu Flüssigkeitsschlägen am Verdichter kommen, wenn der Flüssigkeitsabscheider für diese höheren Volumenströme nicht groß genug ausgelegt ist.

Abbildung 4.11 zeigt schematisch den Aufbau eines Flüssigkeitsabscheiders.



**Abbildung 4.11**

Schematischer Aufbau eines Flüssigkeitsabscheiders

Zur Veranschaulichung ist in Abbildung 4.12 eine kompakte Flüssigkeitsabscheider-Baugruppe mit untergebaute Plattenwärmeübertrager (Verdampfer) abgebildet. Der Verdampfer wird im Schwerkraftumlauf betrieben.

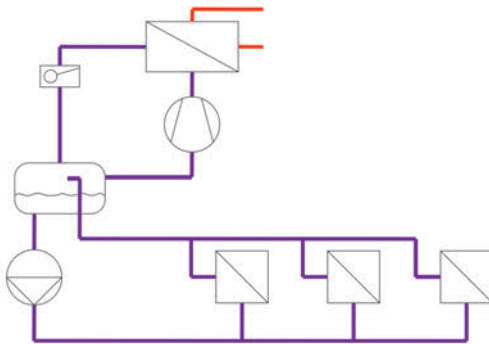
### 4.3.1.3 Kältemittel Pumpen-Umlaufbetrieb

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. Die Verdampfer werden an ein Rohrnetz angeschlossen. Dieser Ring besteht aus einer Vor- und einer Rücklaufleitung und ist an den ND-Flüssigkeitsabscheider angebunden. Mithilfe einer oder mehrerer Kältemittelpumpen wird das flüssige Kältemittel stetig durch den Ring gefördert und steht somit den Verdampfern zur Verfügung. Ein vereinfachtes RI-Fließbild ist in Abbildung 4.13 dargestellt. Die Verdampfer sind mit einem





**Abbildung 4.12**  
Baugruppe Flüssigkeitsabscheider (© EM Polar)



**Abbildung 4.13** Pumpen-Umlaufbetrieb

telpumpen und Armaturen benötigt. Investitionskosten für Pumpen, Rohre, Armaturen usw. sind dadurch geringer, gleichzeitig sind die Betriebskosten der Umwälzpumpen günstiger als bei synthetischen Kältemitteln.

Magnetventil auf der Flüssigkeitsseite ausgestattet. Dieses öffnet bei Kältebedarf und das flüssige Kältemittel strömt 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.

Aufgrund der sehr hohen Verdampfungsenthalpie von Ammoniak werden gegenüber synthetischen Kältemitteln trotz der erhöhten Umwälzraten nur relativ kleine Kältemit-



## 5.2 Einflüsse von CO<sub>2</sub> auf Gesundheit, Anlagensicherheit und Umwelt

### Gesundheit

Im Fall einer Leckage verdrängt CO<sub>2</sub> Luft. Anders als beispielsweise bei herkömmlichen HFKW und HFCKW tritt bei einer CO<sub>2</sub>-Leckage kein direkter Sauerstoffmangel auf. Jedoch sind das Entweichen von CO<sub>2</sub> und die Konzentration in der direkten Umgebung von Personen eine Herausforderung.

Beim Stoffwechsel in menschlichen Zellen entsteht CO<sub>2</sub>, das über die Lunge an die Umgebung abgegeben wird. Wenn die injizierte Luft eine höhere als die normale Konzentration von CO<sub>2</sub> in der Umgebung (etwa 400 ppm) hat, wird der CO<sub>2</sub>-Gehalt des Bluts ansteigen, der pH-Wert des Bluts wird reduziert. Dies beeinflusst dann unter anderem die Atemfrequenz und Gehirnfunktion und kann schon bei niedrigen Konzentrationen tödlich sein, selbst wenn ausreichend Sauerstoff<sup>2)</sup> in der Luft vorhanden ist.

In der Literatur findet man viele Beschreibungen, welche Auswirkungen das Inhalieren von CO<sub>2</sub>-haltiger Luft je nach CO<sub>2</sub>-Konzentration hat, siehe Tabelle 5.1.

CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub>-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 kritisch, wenn Personen nicht innerhalb von 30 Minuten den Bereich verlassen können. Deshalb liegt die Grenze für die akute Gesundheitsgefährdung (IDLH)<sup>3)</sup> bei 5 % (50.000 ppm).

ppm	gesundheitliche Auswirkungen
400	durchschnittlicher Anteil in der Atmosphäre
< 800	DIN EN 16798-3: gute Raumluftqualität
5.000	Arbeitsplatzgrenzwert (AGW)
(0,5 Vol.-%)	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 CO<sub>2</sub>-Konzentrationen

<sup>2)</sup> CO<sub>2</sub>-Konzentrationen in der Atemluft über 10 % sind tödlich, siehe Tabelle 5.1.

<sup>3)</sup> 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 CO<sub>2</sub> der Klasse A1<sup>4)</sup> zugeordnet, d. h., CO<sub>2</sub> 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.

Eine Person, die hohen CO<sub>2</sub>-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 CO<sub>2</sub> haben keine Langzeitauswirkungen.

CO<sub>2</sub> gilt als geruchlos. Ein stechender Geruch kann jedoch bei sehr hohen Konzentrationen wahrgenommen werden. Bei der Auslegung von CO<sub>2</sub>-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), wenn die gesamte Kältemittelfüllmenge in einen Raum entweicht. Wenn dies nicht der Fall ist, muss kein CO<sub>2</sub>-Alarm eingebaut werden.
- Wenn der Grenzwert überschritten werden kann, müssen CO<sub>2</sub>-Gasdetektoren bzw. eine Alarmanlage in Räumen angebracht werden, die als Aufenthaltsraum gelten, einschließlich Kühl- und Gefrierräume. Wenn die CO<sub>2</sub>-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 CO<sub>2</sub> auf 10 Gramm pro m<sup>3</sup> Raumvolumen festgelegt, 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.

CO<sub>2</sub> ist schwerer als Luft, daher sollten die Detektoren in Räumen niedrig montiert und vor eventueller Beschädigung geschützt werden.

Gasdetektoren, die in Verbindung mit CO<sub>2</sub>-Anlagen verwendet werden, müssen die CO<sub>2</sub>-Konzentration direkt messen. Ein Sauerstoffdetektor, der aufgrund eines Sauerstoffmangels alarmieren soll, kann eine Alarmgrenze von beispielsweise 18 % Sauerstoff haben. Wenn der Sauer-

<sup>4)</sup> ASHRAE Klassifizierung von Kältemitteln: [www.ashrae.org](http://www.ashrae.org)

stoff durch CO<sub>2</sub> verdrängt wird, könnte die CO<sub>2</sub>-Konzentration bei diesem Sauerstoffgehalt (etwa 15 %) tödlich sein.

Da CO<sub>2</sub> als Kältemittel als umweltneutral<sup>5)</sup> gilt, besteht in den Verordnungen kein Verbot, CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub> in einem Raum muss dieser anschließend gut gelüftet werden. Außerdem muss die Konzentration vor dem Gewähren von freiem Zugang zum Raum gemessen werden. Der CO<sub>2</sub>-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 Ozonschicht<sup>6)</sup>. Der als Kältemittel verwendete Anteil an CO<sub>2</sub> (R744) hat im Verhältnis zum global umgesetzten CO<sub>2</sub> einen unbedeutend geringen Einfluss auf die Erderwärmung. CO<sub>2</sub> wird als Referenzfluid für die Angabe des relativen Treibhauspotenzials von alternativen Stoffen verwendet (CO<sub>2</sub> GWP = 1)<sup>7)</sup>. R744 wird größtenteils aus Industrieprozessen gewonnen, aus diesem Grund kann es als umweltneutral eingestuft werden. Die CO<sub>2</sub>-Emissionen, um ein Kilogramm R744 für den Gebrauch in der Kältetechnik bereitzustellen, liegen im Bereich von 1 kg CO<sub>2</sub>.

CO<sub>2</sub> 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 in der Betriebsphase 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 CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub>-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].

<sup>5)</sup> CO<sub>2</sub>-Kältemittel wird hauptsächlich als Nebenprodukt aus industriellen Prozessen hergestellt.

<sup>6)</sup> ODP – Ozone Depletion Potential = 0

<sup>7)</sup> GWP – Global Warming Potential = Treibhauspotenzial

## 10.6 Anlagenbeispiel Propan-CO<sub>2</sub>-Kaskade mit Eisbrei als Kälteträger

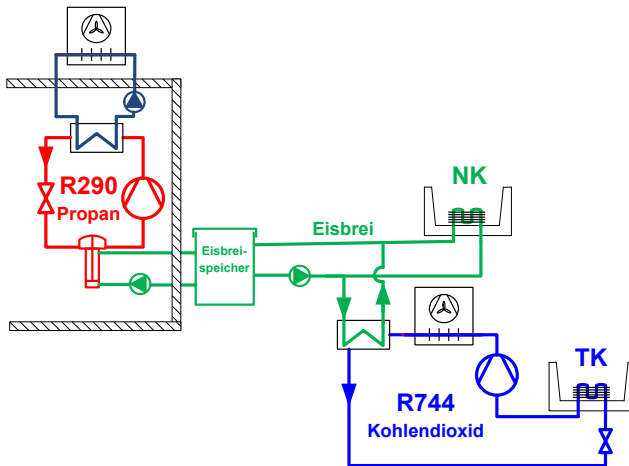
In der Mensa Adenauerring des Studierendenwerks Karlsruhe wurden 2013 zehn alte Kälteanlagen ersetzt durch eine Kältezentrale. In einem vor dem Gebäude aufgestellten Container (siehe Abbildung 10.10) erzeugen drei Propan-Kälteanlagen zwischen 15 Uhr nachmittags und 9 Uhr morgens Eisbrei. Dieser wird in einem 40 m<sup>3</sup> großen Behälter gespeichert und versorgt über Tag die gesamte Mensa mit -4 °C kaltem Eisbrei. Alle Normalkühlstellen werden mit Eisbrei gekühlt. Für die Tiefkühlräume sind sieben dezentrale CO<sub>2</sub>-Kälteanlagen eingebaut. Diese geben ihre Entziehungswärme an die Kellerluft ab. Verflüssigt wird das CO<sub>2</sub> bei ca. 0 °C, d. h. 35 bar. Die Verflüssigungswärme wird vom Eisbreikreislauf aufgenommen. Anstelle von Regelventilen übernehmen kleine dezentrale drehzahlregelbare Kreislumpen die individuelle Versorgung der Kühlstellen mit Eisbrei. Für eine zukünftige Wärmerückgewinnung, und auch um die Propanfüllmengen klein zu halten, geben die drei unabhängigen Propankälteanlagen ihre Verflüssigerwärme an einen Glykolkreislauf ab, welcher wiederum durch Umgebungsluft gekühlt wird.

Insgesamt konnte durch Nachtabsenkung der Verflüssigungstemperatur und die Verwendung des energieeffizienten Kälteträgers Eisbrei sowie der energetisch optimalen CO<sub>2</sub>-TK-Kreisläufe ein Energieverbrauch realisiert werden, der demjenigen einer HFKW-Anlage mit Direktverdampfung entspricht. Durch die ausschließliche Verwendung von natürlichen Kältemitteln mit sehr geringem Treibhauspotenzial, ist die CO<sub>2</sub>-Bilanz dieser Anlage besser als die einer vergleichbaren HFKW-Anlage und deutlich besser als diejenige der Altanlagen.

Abbildung 10.10 zeigt den Maschinencontainer mit Schaltschrankraum (links) auf Höhe des Not-Aus-Schalters, der gasdicht vom Maschinenraum (rechts) getrennt ist. Sämtliche Anlagen-teile der drei Propankälteanlagen sind im rechten Teil untergebracht. Dieser Raum verfügt über einen Propangassensor und eine entsprechende Notlüftung (Luftauslass rechts neben dem Fenster). Rechts im Bild ist der 40 m<sup>3</sup> Eisbreispeicher zu sehen.



**Abbildung 10.10**  
Maschinencontainer und  
Eisbreispeicher



**Abbildung 10.11**

Anlagenschema der Propan-Eisbrei-CO<sub>2</sub>-Kälteanlage der Mensa Adenauerring des Studierendenwerks Karlsruhe

### Technische Daten:

- 6 Eiserzeuger mit Schabern à 14 kW Kälteleistung (je ca. 3,5 Tonnen Eis in 24 Stunden)
- 3 getrennte Propan-Kältekreisläufe (je 10 kg R290)
- Kühlung der Verflüssiger mit Ethylenglykol-Kreislauf
- ca. 7,5 % Ethanol im Eisbreitragersfluid, Eisanteil 5 bis 25 %
- 40 m<sup>3</sup> zylindrischer Speicher (Energieinhalt bei 25 %, Eisanteil ca. 900 kWh)
- Eiserzeugung von 15 Uhr bis max. 9 Uhr
- Propan-Kälteanlagen von 9 Uhr bis 15 Uhr abgeschaltet

## 10.7 Integrales System zur Warenkühlung, Klimatisierung und Beheizung in Supermärkten und Gewerbebetrieben

Simon Brieden, Roland Handschuh

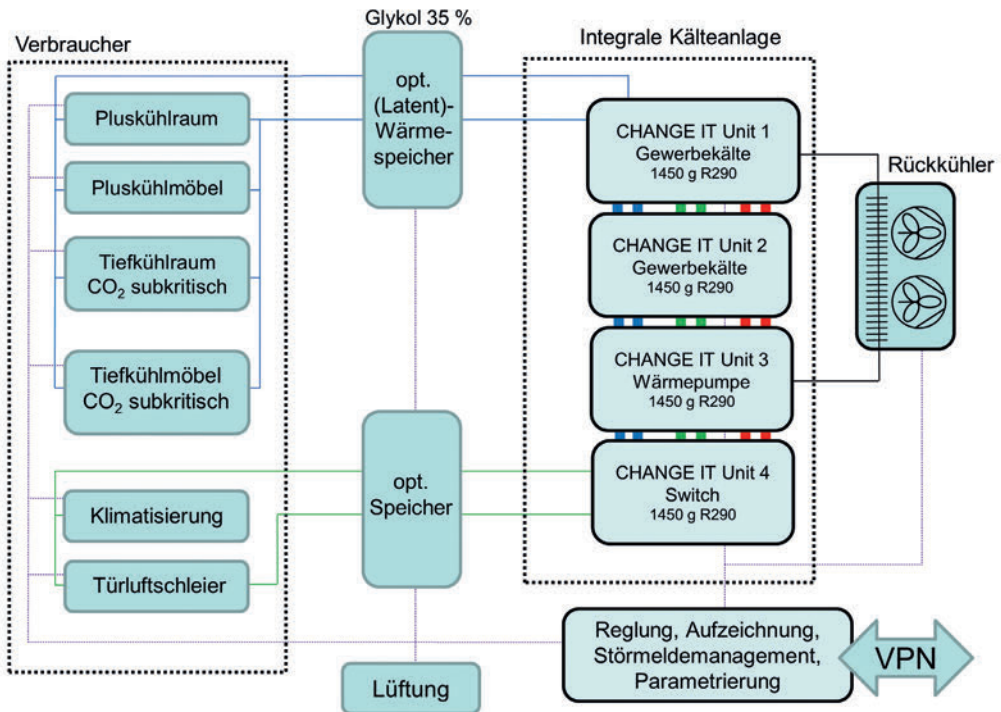
Bei diesem von der Firma Cool Expert GmbH entwickelten System kommt eine Kombination aus R290 (Propan) für die Pluskühlung und R744 (CO<sub>2</sub>, subkritisch) für die Tiefkühlung zum Einsatz. Es zeichnet sich durch hohe Umweltfreundlichkeit und hohe Energieeffizienz aus.

Dieses System wurde in der Entwicklungsphase als Demonstrations- und Musteranlage aufgebaut. Um umfangreiche Erfahrungen in der Anwendung natürlicher Kältemittel zu sammeln, wurden eine Bedientheke, ein mit Türen versehenes und ein offenes Pluskühlregal, ein Tiefkühlregal, eine flüssigkeitsgekühlte steckerfertige Tiefkühltruhe, ein Tiefkühlraum und Klima-Deckenkonvektoren installiert, siehe Abbildung 10.12.

Der Wärmetransport erfolgt über ein Kälteträgersystem mit lastangepassten, adaptiven Vorlauftemperaturen für die Gewerbekälte zwischen -8 °C und -4 °C, für die Klimatisierung im Sommerbetrieb zwischen 6 °C und 15 °C und im Heizbetrieb zwischen 30 °C und 50 °C. Ein Regelalgorithmus berechnet kontinuierlich den tatsächlichen Bedarf der Verbraucher und ermittelt die energetisch günstigste Vorlauftemperatur.



**Abbildung 10.12**  
Demonstrations-  
und Mustermarkt mit  
Kühlmöbeln,  
Quelle: Cool Expert  
GmbH



**Abbildung 10.13** Systemübersicht Integrale Kälteanlage CHANGE IT, Quelle: Cool Expert GmbH

Das gesamte Wärmemanagement erfolgt durch die modular aufgebaute integrale Kälteanlage. Im Beispiel handelt es sich um eine Anlage mit zwei Gewerbekältemodulen, einem Wärmepumpenmodul und einem Switchmodul, welches wechselweise eingesetzt werden kann, siehe Abbildung 10.13. Die Module sind jeweils mit einer Kältemittelfüllmenge Propan von  $\leq 1.450$  g





**Abbildung 10.14**  
Integrales Kälte-/Wärmanagementsystem inkl.  
Hydraulikmodulen, Quelle:  
Cool Expert GmbH

gefüllt, was eine Gesamtkälteleistung von ca. 100 kW ermöglicht. Die Gewerbekältemodule versorgen direkt die Normalkühlstellen und indirekt die Tiefkühlstellen. Im Heizbetrieb kann die gesamte Kälteleistung und die elektrische Antriebsleistung des Verdichters für die Beheizung der Innenräume zurückgewonnen werden. Ein Rückkühler übernimmt den Wärmeaustausch mit der Außenluft. Er gibt Wärme ab, wenn diese nicht für Heizzwecke benötigt wird, und nimmt Wärme auf, wenn die zurückgewonnene Wärme aus der Gewerbekälte nicht zur Beheizung des Gebäudes ausreicht.

Das Wärmepumpenmodul nimmt im Winter zur Heizung des Marktes Wärme aus der Außenluft auf und gibt im Sommer die Wärme zur Klimatisierung der Innenräume an die Umgebung ab.

Das Switchmodul wird im Normalbetrieb als Wärmepumpenmodul genutzt. Im Störfall eines Gewerbekältemoduls wird dieses automatisch durch das Switchmodul ersetzt. Damit ist die Anlagenverfügbarkeit der Gewerbekälte auch bei Ausfall eines Moduls sichergestellt.

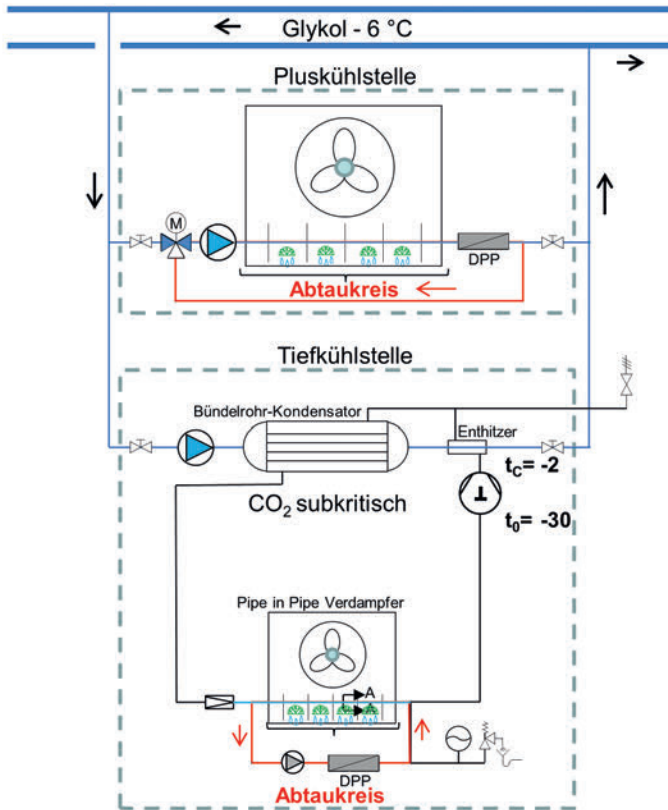
Bei einer möglichen Störung an einem Modul lässt sich dieses ohne Öffnung des Kältemittelkreislaufts innerhalb von 30 Minuten austauschen. Das Modul wird lediglich elektrisch und glykolseitig entkoppelt und kann anschließend aus dem Gehäuse herausgenommen und durch ein Ersatzgerät ausgetauscht werden. Das Modul wird werksseitig instandgesetzt, leistungsgeprüft und steht als Austauschmodul wieder zur Verfügung, siehe Abbildung 10.14.

Das System kann optional mit Wärme- bzw. Kältespeichern ausgerüstet werden, um beispielsweise über ein Lastmanagement Stromspitzen zu vermeiden oder aktuell nicht benötigte Wärme für spätere Heizprozesse vorzuhalten.

Herzstück dieser integralen Anlage ist ein Regelsystem, welches eine Kommunikation zwischen allen Komponenten ermöglicht und auswertet. Somit kann zu jeder Zeit sichergestellt werden, dass die gesamte Anlage mit geringstem Energieeinsatz betrieben wird.

Die Kälteversorgung der Pluskühlstellen erfolgt direkt über dezentrale Pumpen, wodurch auch der hydraulische Abgleich des Glykolkreislaufs gegeben ist. Besteht die Notwendigkeit einer Abtauung, wird ein indirekter elektrischer Wärmeübertrager (Defro Power Pack) eingesetzt. Die





**Abbildung 10.15**  
Anbindung der Plus- und Tiefkühlstellen an den Glykolkreislauf mit Defro Power Pack Abtauung, Quelle: Cool Expert GmbH

Abtauung wird durch Umschalten eines Dreiwegeventils eingeleitet und das Glykol des jeweiligen Kühlers erwärmt, siehe Abbildung 10.15. Bei dieser Warmsoleabtauung wird jedes Kernrohr des Kühlers durchströmt, sodass eine vollständige Abtauung in kurzer Zeit erfolgt. Ein weiterer Vorteil ist, dass bei Austausch der Abtauheizung die zu kühlende Ware nicht ausgelagert werden muss. Das Defro Power Pack arbeitet mit Glykolendtemperaturen von maximal 15 °C, wodurch der Eintrag von Schädwärme in das abzutauende Kühlmöbel minimiert wird. In Kombination mit dem Kühlstellenregler MIC QKL e3 (Abbildung 10.16) mit integriertem Latentwärmemanagement und adaptiver Abtauerkennung kann auf der Kühlstellenseite nachweislich bis zu 80 % Abtauenergie gegenüber konventioneller Abtauung mit Elektroheizstäben eingespart werden.



**Abbildung 10.16**  
MIC QKL e3 Kühlstellenregler mit adaptiver Abtauerkennung und Latentwärmemanagement, Quelle: Cool Expert GmbH