

2 Einflüsse von CO₂ auf Gesundheit, Anlagensicherheit und Umwelt

Gesundheit

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

Beim Stoffwechsel in menschlichen Zellen entsteht CO₂, das über die Lunge an die Umgebung abgegeben wird. Wenn die injizierte Luft eine höhere als die normale Konzentration von CO₂ in der Umgebung (etwa 400 ppm) hat, wird der CO₂-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 Sauerstoff²⁾ in der Luft vorhanden ist.

In der Literatur findet man viele Beschreibungen, welche Auswirkungen das Inhalieren von CO₂-haltiger Luft hat. Die Wirkung ist abhängig von der Konzentration, wie in Tabelle 1 dargestellt.

CO₂ ist in niedrigen Konzentrationen nicht giftig, es ist lebensmittelrechtlich zugelassen und deklarationsfrei. Nach DIN EN 16798-3 kann man von einem guten Innenklima sprechen, wenn die CO₂-Konzentration der Raumluft unter 800 ppm ist. Wie in Tabelle 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.

ppm	gesundheitliche Auswirkungen
424	durchschnittlicher Anteil in der Atmosphäre (Stand Mai 2023)
< 800	DIN EN 16798-3: gute Raumluftqualität
5.000 (0,5 Vol.-%)	Arbeitsplatzgrenzwert (AGW) Grenzwert 8 Stunden, gewichteter Durchschnitt
10.000	kurzzeitiger Belastungsgrenzwert (Deutschland) 60 min, dreimal pro Schicht
20.000	50 % höhere Atemfrequenz! kann die Leistungsfähigkeit der Atmung beeinflussen und Reizungen gefolgt von Störungen des zentralen Nervensystems verursachen
30.000	100 % höhere Atemfrequenz nach kurzzeitiger Belastung
50.000	sofortige Gefahr für Leben und Gesundheit (IDLH)
100.000	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 1 Gesundheitliche Auswirkungen von unterschiedlichen CO₂-Konzentrationen

²⁾ CO₂-Konzentrationen in der Atemluft über 10 % sind tödlich, siehe Tabelle 1.

Ab 50.000 ppm wird es lebensgefährlich, wenn Personen nicht innerhalb von 30 Minuten den Bereich verlassen können. Deshalb liegt die Grenze für die akute Gesundheitsgefährdung (IDLH)³⁾ bei 5 % (50.000 ppm).

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

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

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

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

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

Der Sollwert für den Gasdetektor muss in Bezug auf diesen Grenzwert der Norm mit einem ausreichend großen Sicherheitsabstand gewählt werden. Es wird empfohlen,

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

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

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

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

Gasdetektoren, die in Verbindung mit CO₂-Anlagen verwendet werden, müssen die CO₂-Konzentration direkt messen. Ein Sauerstoffdetektor, der aufgrund eines Sauerstoffmangels alarmieren soll, kann eine Alarmgrenze von beispielsweise 18 % Sauerstoff haben. Wenn der Sauerstoff durch CO₂ verdrängt wird, könnte die CO₂-Konzentration bei diesem Sauerstoffgehalt (etwa 15 %) tödlich sein.

Da CO₂ als Kältemittel als umweltneutral⁵⁾ gilt, besteht in den Verordnungen kein Verbot, CO₂ direkt aus der Anlage an die Umgebung abzulassen. Jedoch sollte das Ablassen von Kältemittel nur im Freien bzw. ins Freie erfolgen. Überschreitet die Füllmenge den tatsächlichen Grenzwert, muss der Anlageninhalt immer ins Freie geleitet werden. Beim Ablassen von größeren Füllmengen muss kontrolliert werden, wohin das Gas von der Auslasstelle gelangen kann. Es muss sichergestellt sein, dass es nicht in Keller etc. abfließen oder sich in Senken im Gelände ansammeln kann. Das Ablassen muss so erfolgen, dass sich kein Trockeneis im Inneren der Anlage bildet und kein Trockeneis das Ausblasrohr bzw. den Ablassschlauch blockieren kann, vgl. Kapitel 9.2.

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

Umwelteinfluss

Kohlendioxid ist ein umweltfreundliches natürliches Kältemittel. Es hat keine negativen Auswirkungen auf die Ozonschicht⁶⁾. Der als Kältemittel verwendete Anteil an CO₂ (R744) hat im Verhältnis zum global umgesetzten CO₂ einen unbedeutend geringen Einfluss auf die Erderwärmung. CO₂ wird als Referenzfluid für die Angabe des relativen Treibhauspotenzials von alternativen Stoffen verwendet (GWP_{CO₂} = 1)⁷⁾. R744 wird größtenteils aus Industrieprozessen gewonnen, aus diesem Grund kann es als umweltneutral eingestuft werden. Die CO₂-Emissionen, um ein Kilo-

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

⁶⁾ ODP – Ozone Depletion Potential = 0

⁷⁾ GWP – Global Warming Potential = Treibhauspotenzial

gramm R744 für den Gebrauch in der Kältetechnik bereitzustellen, liegen im Bereich von 1 kg CO₂.

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

Anlagensicherheit

Im Betrieb der Kälteanlagen können Arbeitsdrücke auf der Hochdruckseite von über 100 bar auftreten [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 $-78,9\text{ °C}$ (Sublimationspunkt bei 0,981 bar). Es entsteht, wenn flüssiges CO₂ auf einen Druck von unter 5,18 bar (Trippelpunkt bei $-56,6\text{ °C}$) entspannt wird. Trockeneis kann Ventile und Rohre blockieren und erfordert deshalb entsprechende Erfahrungen und Sachkenntnis bei der Befüllung und Wartung der CO₂-Anlagen. Unter Atmosphärendruck ist Trockeneis sehr kalt und es besteht ein Risiko, dass sich im Stahl der Rohre und Komponenten Sprödbrüche bilden. Bei Hautkontakt mit Trockeneis kann es zu Kälteverbrennungen kommen [3].

3 Kältetechnische Eigenschaften und deren Bedeutung für die Auslegung und den Betrieb von R744-Anlagen

Anmerkung: Alle Druckangaben beziehen sich auf den Absolutdruck p_{abs} , sofern nicht anders angegeben.

3.1 Einführung und Definitionen

Als Kältemittel unterscheidet sich CO_2 in vielen Bereichen von anderen Fluiden, was für Auslegung, Betrieb und Wartung von großer Bedeutung ist. Die Hauptunterschiede sind:

- geringe kritische Temperatur (31,1 °C)
- Druck im Tripelpunkt liegt über dem Atmosphärendruck (5,18 bar)
- generell höherer Druck als andere Kältemittel
- besonders günstige Wärmeübertragungseigenschaften
- hoher Wärmeausdehnungskoeffizient der Flüssigphase

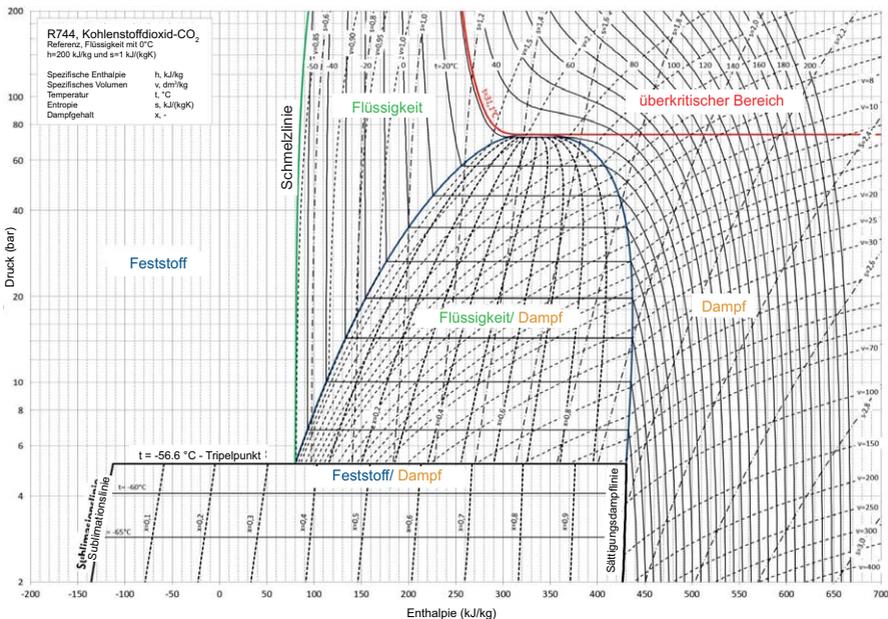


Abbildung 2 Druck-Enthalpie-Diagramm für CO₂ mit angegebenen Phasenbereichen

3 Kältetechnische Eigenschaften und deren Bedeutung

Das Druck-Enthalpie-Diagramm dient häufig als Grundlage für die Prozessanalyse im Bereich der Kältetechnik. Im Phasendiagramm (log p,h-Diagramm), siehe Abbildung 2, erkennt man die Existenzbereiche der von Druck und Temperatur abhängigen Aggregatzustände von CO₂.

Für die praktische Anwendung mit CO₂ wird das Diagramm in den Bereichen zu höheren und niedrigeren Drücken erweitert.

Die Grenzlinien für gesättigten Dampf und siedende Flüssigkeit treffen sich im *kritischen Punkt*. Der kritische Punkt ist eine Kombination aus Druck (kritischer Druck p_c) und Temperatur (kritische Temperatur t_c), bei der sich die Flüssig- und Gasphase treffen. CO₂ hat einen kritischen Druck von 73,8 bar und eine kritische Temperatur von 31,1 °C.

Bei unterkritischem Druck treten Flüssig- und Gasphase, unter Umständen auch Feststoff, entweder miteinander oder getrennt voneinander auf. Im überkritischen Bereich existiert nur eine Phase.

Wenn der Druck über dem kritischen Druck und gleichzeitig die Temperatur über der kritischen Temperatur liegt, befindet sich das CO₂ im *überkritischen* Bereich. In Abbildung 2 stellt der überkritische Bereich den markierten Bereich rechts oberhalb der 31,1-Grad-Isotherme und rechts des kritischen Punkts die 73,8-bar-Isobaren dar. Im überkritischen Bereich ist CO₂ ein Gas mit sehr hoher Dichte, das sich bei sinkenden Temperaturen mehr und mehr wie eine Flüssigkeit verhält.

Der *Tripelpunkt* eines Stoffs ist jener einzig mögliche Zustand, in dem alle drei Aggregatzustände – fest, flüssig, dampfförmig – miteinander im Gleichgewicht sind. Unterhalb des Tripelpunkts befinden sich wiederum Feststoff und Dampf im Gleichgewicht, oberhalb sind es Flüssigkeit und Dampf. Der Tripelpunkt von CO₂ liegt bei einem Druck von 5,18 bar und einer Temperatur von –56,6 °C. Festes CO₂ nennt man auch „Trockeneis“, da es sublimiert, d. h. bei atmosphärischem Druck direkt vom festen in den gasförmigen Zustand übergeht.

Im log p,h-Diagramm erscheint der Tripelpunkt als Linie, die eine unterschiedliche Verteilung der drei Phasen beschreibt (= –56,6-Grad-Linie bei 5,18 bar im Diagramm). Der Tripelpunkt mit seinem potenziellen Feststoffanteil spielt in der Kälteanlagentechnik meist eine untergeordnete Rolle, da dieser Bereich unterhalb des Tripelpunkts oft vermieden wird.

Das Zweiphasengebiet von Dampf und Feststoff befindet sich unterhalb der Tripelpunktlinie. Der Dampfanteil wird wie im Zweiphasengebiet (flüssig/dampfförmig) als x' -Wert ermittelt bzw. angegeben (x = Dampfanteil). Die Sättigungstemperatur des Feststoffs ist abhängig vom entsprechenden Sättigungsdruck und der Sublimationslinie (unten links im Diagramm). Bei Atmosphärendruck liegt die Sättigungstemperatur für festes CO₂ bei –78,5 °C, was der Sublimationstemperatur von Trockeneis entspricht.

4 Transkritischer Kälte-/Wärmepumpenprozess

Als CO₂ in den späten 1980er-Jahren für Autoklimaanlagen „wiederentdeckt“ wurde, war ein sogenannter transkritischer Prozessverlauf mit einem für diese Anwendung ungünstigen Temperaturgeleit bei der Wärmeabgabe nicht erwünscht. Er musste aber in Kauf genommen werden, wenn man die anderen günstigen Eigenschaften von CO₂ nutzen wollte.

In anderen Anwendungen kann der Temperaturgeleit jedoch durchaus nützlich bzw. thermodynamisch von Vorteil sein, beispielsweise beim Erwärmen von Trinkwasser mit einem großen Temperaturhub. Dies führte in den späten 1980er-Jahren bei NTNU-SINTEF zur Entwicklung eines transkritischen Wärmepumpenprozesses, u. a. zur Erwärmung von Wasser. Dieser hat sich besonders in Japan zu einem kommerziell bedeutsamen Produkt entwickelt, wo bis heute mehr als acht Millionen „EcoCute“ CO₂-Warmwasserwärmepumpen verkauft wurden. Die Anlage ist auch auf dem europäischen Markt verfügbar und hat eine Leistungszahl von 4 oder höher.

Die Weiterentwicklung des Prozesses hat gezeigt, dass Kälteanlagen und Wärmepumpen mit einem transkritischen CO₂-Prozess in vielen Bereichen wettbewerbsfähig sein können, insbesondere, wenn man den Temperaturgeleit auf der warmen Seite ebenfalls nutzen kann. Aktuelle Anwendungen werden in Kapitel 10 näher erläutert.

4.1 Der Prozess im Druck-Enthalpie-Diagramm

Abbildung 13 zeigt die prinzipielle Struktur eines transkritischen CO₂-Prozesses sowie den Prozess im Druck-Enthalpie-Diagramm (log p,h-Diagramm).

Die Anlage besteht aus Verdichter, Gaskühler, Sauggaswärmeübertrager, Drossel (Hochdruckregelventil), Verdampfer und Niederdrucksammler (NDS). Der Niederdrucksammler wird verwendet, um Füllschwankungen in der Anlage auszugleichen, ähnlich wie in einer konventionellen Anlage. Dies ist besonders wichtig in Bezug auf die aktive Regelung des Hochdrucks in der Anlage. Der NDS nimmt Kältemittel auf, wenn der Anlagendruck sinkt. Mithilfe des Hochdruckregelventils und Verdichters wird ggf. Kältemittel aus dem NDS auf die Hochdruckseite verlagert, wenn höhere Anlagendrucke erwünscht sind.

Der Sauggaswärmeübertrager, auch innerer Wärmeübertrager genannt, wird verwendet, um für eine ausreichende Überhitzung vor dem Sauganschluss des Verdichters zu sorgen und auch das restliche Kältemittel aus dem Öl-CO₂-Gemisch zu verdampfen, das den Niederdruckbehälter verlässt. Damit kann die Ölrückführung gewährleistet und gleichzeitig der Verdichter vor Flüssigkeitsschlägen geschützt werden.

4 Transkritischer Kälte-/Wärmepumpenprozess

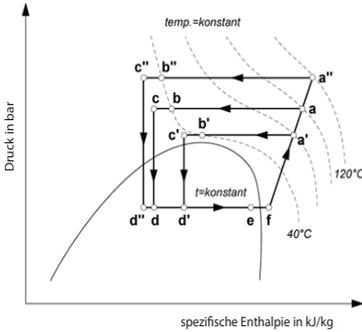
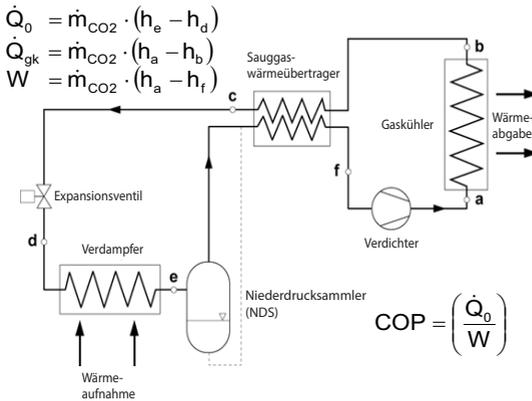


Abbildung 13

Prinzipieller Aufbau einer transkritischen CO₂-Anlage und Darstellung des Prozesses im Druck-Enthalpie-Diagramm



Im Druck-Enthalpie-Diagramm sind drei Prozesse mit unterschiedlichen Gaskühlerdrücken dargestellt, jedoch mit gleicher Austrittstemperatur des Kältemittels aus dem Gaskühler (40-Grad-Isotherme). Die gestrichelten Linien zeigen Isothermen, 120 °C ganz rechts und 40 °C ganz links. In der Anlagenskizze werden Buchstaben verwendet, die entsprechend im Diagramm verwendet werden. Die Gaskühler- und Verdampfungszustandsänderung sind jeweils die Linien **a-b** und **d-e**. Die Zustandsänderung des inneren Wärmeübertragers ist **b-c** (auf der Hochdruckseite) und **e-f** (auf der Niederdruckseite). Aus dem Diagramm ergibt sich:

- Temperaturgleit im Gaskühler, d. h., die Abkühlung des CO₂-Gases kann unter Umständen sehr groß sein.
- Kühlleistung (\dot{Q}_0) und Wärmeleistung (\dot{Q}_{gk}) steigen mit zunehmendem Gaskühlerdruck.
- Wenn der Austrittszustand aus dem Gaskühler (Punkt b) nahe dem kritischen Punkt liegt, wird der Prozess mit einer geringen Kälteleistung und einer geringen Kälteleistungszahl weniger effizient.

Die praktische Bedeutung dieser Erkenntnisse wird in den nächsten Kapiteln diskutiert.

4.2 Temperaturverlauf im Gaskühler

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

Das Temperatur-Enthalpie-Diagramm (T,h-Diagramm) eignet sich zur Untersuchung des Temperaturverlaufs im Gaskühler. Das Diagramm für CO₂ ist in Abbildung 14 dargestellt. Die Abkühlung folgt einer Isobaren (konstanter Druck) von der Eintrittstemperatur bis zur Austrittstemperatur, z. B. entlang der 100-Bar-Kurve von 100 °C bis 25 °C, abhängig vom Temperaturniveau der Wärmesenke.

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

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

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

Der Verlauf der Temperaturkurven von CO₂ ist von großer Bedeutung für die Auslegung und Dimensionierung des Gaskühlers. Bei mangelndem Verständnis für diese thermischen Eigenschaften des CO₂-Gaskühlers kommt es schnell zu falschen Annahmen bezüglich der Kühlleistung und der Gasaustrittstemperatur. Da jedoch die Leistung und

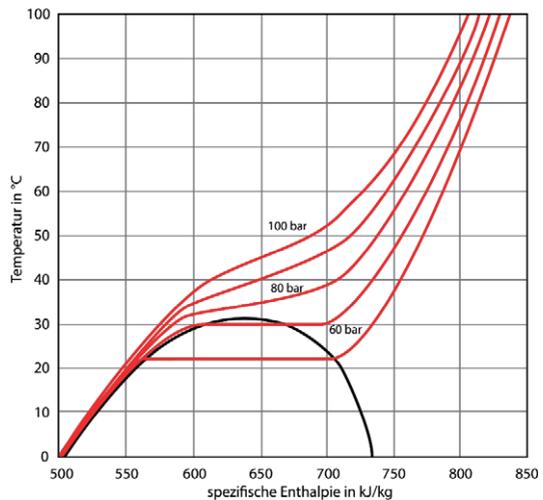


Abbildung 14 Temperatur-Enthalpie-Diagramm von CO₂

Effizienz des Prozesses stark davon abhängig, dass diese Temperatur auch wirklich im realen Prozess erreicht wird, kann die Auslegung von Gaskühlern schwieriger sein als die entsprechende Dimensionierung von Verflüssigern in herkömmlichen Anlagen.

4.2.2 Pinch-Punkt in Gaskühlern

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

Der Pinch-Punkt kann entweder innerhalb des Gaskühlers (typischerweise bei niedrigen Drücken) oder am Austritt aus dem Gaskühler (typischerweise bei erhöhtem Hochdruck) liegen. Der Zusammenhang ist prinzipiell in Abbildung 15 dargestellt, in der neben den CO_2 -Temperaturkurven bei 100 bar bzw. 75 bar noch der Verlauf für die maximale Erwärmung des Kühlmediums im Gaskühler gezeigt wird.

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

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

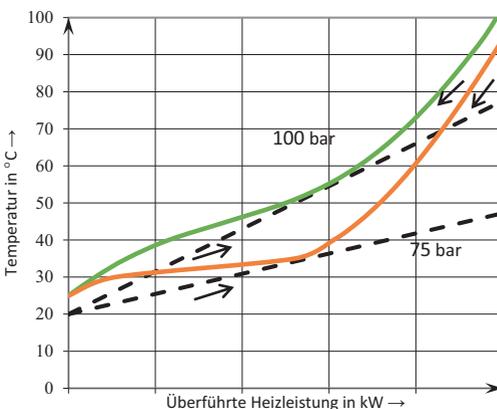


Abbildung 15 Beispiel für Temperaturkurven mit Pinch-Effekt in einem Gaskühler

Man beachte, dass die Grafik nicht den Temperaturverlauf über die Distanz im Gaskühler zeigt. Die Wasserseite zeigt deshalb ebenfalls einen nichtlinearen Verlauf.

Der Pinch-Punkt liegt in beiden Fällen innerhalb des Gaskühlers – sowohl bei 100 bar als auch bei 75 bar. Idealerweise sollte der Pinch-Punkt am kalten Ende des Gaskühlers liegen,

5 Technische Lösungen mit CO₂

5.1 CO₂ als verdampfender Kälte­träger

Die Anzahl von indirekten Kältesystemen¹⁰⁾ ist in den letzten Jahren gestiegen – in erster Linie, um die Füllmenge an umweltschädlichen und teuren Kältemitteln (HFKW) zu reduzieren, aber auch aus Sicherheitsgründen (Ammoniak, Kohlenwasserstoffe, andere brennbare Kältemittel). Bei Kälteanlagen mit nicht ungefährlichen Kältemitteln wird die gesamte Anlage in der Regel in einen Maschinenraum oder ins Freie ausgelagert, um sicherzustellen, dass nur befugte Personen in direkten Kontakt mit den Anlagen kommen. Bei großen Industrieanlagen kann die Füllmenge um bis zu einem Faktor 50 reduziert werden, wenn der klassische Kreislauf (in der Regel Ammoniak) durch ein indirektes Kühlsystem (siehe Kapitel 10) ersetzt wird.

Typischerweise werden dabei Flüssigkeiten verwendet, d. h. Kälte­träger­medien mit einem niedrigen Gefrierpunkt. Typische Beispiele sind Salzlösungen, eine Mischung aus Wasser und Glykol oder Wasser und Alkohol. Die Wärme wird in Form von sensibler Wärme aufgenommen und abgegeben, was zu dem damit verbundenen Temperaturanstieg bzw. -abfall führt.

Ein Nachteil indirekter Systeme ist ein höherer Energiebedarf aufgrund der niedrigen Verdampfungstemperatur der Kälteanlage und dem Betrieb der Kälte­träger­pumpe. Dieser Nachteil kann durch Verwendung eines verdampfenden bzw. kondensierenden Kältemittels als Kälte­träger stark reduziert werden, d. h., die latente Wärme kann vorteilhaft genutzt werden. CO₂ ist für eine solche Anwendung geeignet.

Abbildung 24 zeigt eine Prinzipschaltung einer indirekten Kälteanlage mit CO₂ als verdampfender Kälte­träger.

In industriellen und großen kommerziellen Anlagen wird der Sekundärkreislauf in der Regel für einen Arbeits-/Sättigungsdruck weit unter dem CO₂-Stillstandsdruck bei Umgebungstemperatur ausgelegt. Um den Kältemittelverlust bei (längeren) Stillstandszeiten zu vermeiden, ist das System normalerweise mit einer kleinen Kälteanlage, einem sogenannten «Kalten

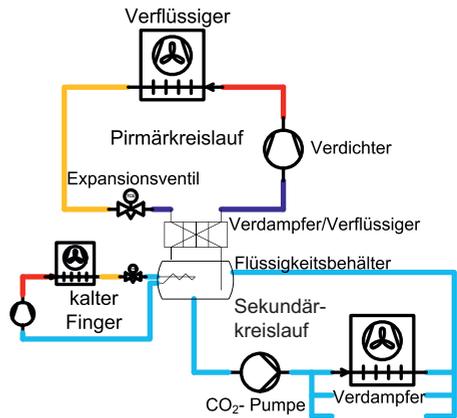


Abbildung 24 Prinzipskizze einer indirekten Kälteanlage mit CO₂ als verdampfender Kälte­träger

¹⁰⁾ Anlagen mit Zirkulation eines Kälte­trägers zwischen Verdampfer und dem zu kühlenden/einzufrierenden Medium

Finger», ausgestattet, der durch den Wärmeeintrag verdampfendes CO₂ wieder verflüssigt und somit den Druck im Sekundärkreislauf begrenzt. Bei kleineren Systemen kann es ebenfalls sinnvoll sein, den Kälte-trägerkreislauf so druckfest zu dimensionieren, dass er auch den Temperaturen an den wärmsten Tagen standhält.

Flüssiges CO₂ benetzt Flächen aufgrund der niedrigen Viskosität sehr gut, was sich günstig auf den Wärmetransport in den Wärmeübertragern auswirkt. Eine niedrige Viskosität trägt ebenfalls zu einem niedrigen Druckabfall und einer entsprechend geringen Pumpenarbeit bei. Tabelle 3 zeigt einen Vergleich der kinematischen Viskosität für flüssiges CO₂ und andere übliche Kälte-träger bei -40 °C.

Tabelle 3 Kinematische Viskosität für flüssiges CO₂ und andere Kälte-träger bei -40 °C

Medium	Ethylenglykol	Ethanol	Calciumchlorid	Kalium	CO ₂
Viskosität mm ² /s	109	86	23	15	0,15

Des Weiteren ist die Wärmeübertragung bei einem Phasenübergang sehr viel effizienter (latente Wärme) als die mit einer Flüssigkeit (sensible Wärme). Dadurch kann auch die notwendige Temperaturdifferenz sowohl im Sekundärmedienkühler (Verdampfer) als auch an der Kühlstelle reduziert werden.

Die Wärmeabsorption pro zirkulierendem Liter vom Sekundärmedium CO₂ ist durch die Verdampfung um ein Vielfaches höher als für die anderer Kälte-träger. Dadurch kann die Füllmenge auf einen Bruchteil reduziert werden. So absorbiert beispielsweise 1 l verdampfendes CO₂ in etwa 13-mal so viel Wärme wie die Erwärmung von Ethylenglykol/-wasser Mischungen um 5 K. Selbst bei einer Überflutung des Verdampfers um den Faktor 2–3 ist die Pumpenarbeit bei CO₂ 90–95 % geringer als bei herkömmlichen indirekten Lösungen. Für die gesamte Anlage kann der Energieverbrauch um mehr als 20 % gesenkt werden. Diese Anlagen können in vielen Fällen, unter Aspekten des Energieverbrauchs, mit den direkten Systemen konkurrieren.

Die geringe erforderliche Menge an zirkulierendem CO₂ und der geringe Einfluss des Druckverlusts im zweiphasigen Massenstrom bedeutet auch, dass die Abmessungen von Rohren, Ventilen usw. sehr stark reduziert werden können – in einigen Fällen um über 50 %. Das vereinfacht die Verrohrung und ist platzsparend. Deshalb haben sich Anlagen mit CO₂ als verdampfendem Kälte-träger im Vergleich zu herkömmlichen indirekten Systemen, insbesondere im industriellen Bereich, als kosteneffektiv erwiesen.

Nach der „Wiederentdeckung“ von CO₂ als Kältemittel gegen Ende der 1980er-Jahre wurden erste industrielle Kälteanlagen mit CO₂ als verdampfender Kälte-träger eingesetzt. Seither wurden viele Systeme für eine Vielzahl von Anwendungen gefertigt, darunter Supermärkte, Industrieanwendungen und Eishallen. Die meisten Installa-

tionen findet man im Bereich der (Tief-)Kühlung bis zu -50 °C . Für Gefrieranwendungen und andere Niedertemperaturanwendungen sind Kaskadenanlagen mit CO₂ in der unteren Stufe besonders relevant wie auch (transkritische) Standard-CO₂-Anlagen.

Da das CO₂ als verdampfender Kälte-träger im Sekundärkreislauf ohne Verdichtereinheit und nur mit entsprechenden Pumpen zirkuliert, ist das Kältemittel frei von Öl. Probleme mit der Ölrückführung, negative Auswirkungen in den Wärmeübertragern und ein erhöhter Druckverlust aufgrund des Öls werden damit vermieden. Es kann jedoch trotzdem ratsam sein, etwas Öl in den Kreislauf einzubringen, um ggf. die automatischen Ventile zu schmieren.

Im Allgemeinen werden die Kühlstellen elektrisch abgetaut. Es ist jedoch auch ein separater Wärmezyklus für die Enteisung denkbar, indem beispielsweise ein warmes Glykol-Gemisch zirkuliert, welches die Wärmeübertrager abtaut. Eine Heißgasabtauung ist ebenfalls denkbar, bei der Flüssigkeit auf einen entsprechend hohen Druck gepumpt und danach mit Abwärme verdampft wird, um anschließend die Wärmeübertrager abzutauen. Um einen ausreichend hohen Druck zu erreichen, der einer Sättigungstemperatur von 10 °C entspricht, muss die Pumpe einen Druck von 45 bar erzeugen. Dafür muss der CO₂-Kreislauf für 53 bar ausgelegt werden.

Indirekte Systeme mit verdampfendem CO₂ können leicht mit Gefrierkühlung kombiniert werden, wie in Abbildung 25 schematisch dargestellt ist. Für eine solche Anwendung ist die Druckdimensionierung nach dem Stillstandsdruck (maximale Umgebungstemperatur) am besten geeignet. Bei ausreichend niedrigen Umgebungstemperaturen ermöglicht der freikühlende Verflüssiger den Betrieb des Kühlsystems ohne den Primärkreislauf.

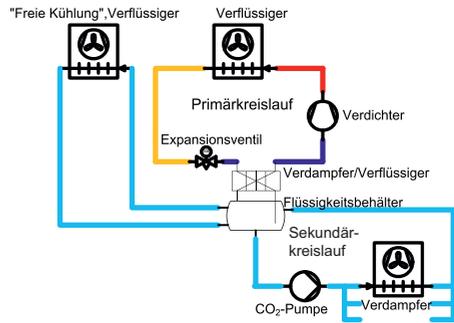


Abbildung 25 Indirektes System mit verdampfendem CO₂ als Kälte-träger. Gefrieranwendung

5.2 CO₂ im konventionellen Kälteprozess – Kaskadenanlage

Kann die Verflüssigungstemperatur unter 27 °C gehalten werden und besteht kein zusätzlicher Bedarf an Abwärmenutzung, wird die CO₂-Anlage normalerweise unterkritisch betrieben. Grundsätzlich unterscheidet sich dabei der Betrieb von CO₂-Anlagen nicht vom Betrieb anderer Kälteanlagen.

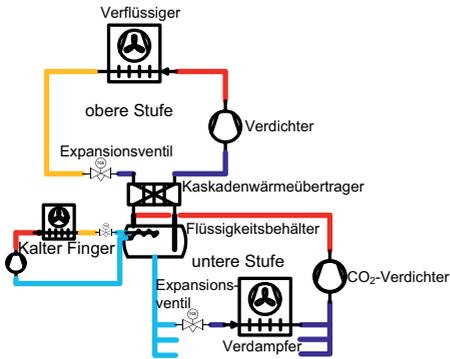


Abbildung 26 Einfache Kaskadenkälteanlage

lich, wenn auf der Hochdruckseite mit einer anderen Kälteanlage gekühlt wird (Kaskadenanordnung) oder wenn die Abwärme von einer Wärmepumpe als Wärmequelle genutzt wird.

Ein Kaskadensystem besteht aus zwei getrennten Kältemittelkreisläufen. Eine untere und eine obere Stufe sind durch einen Wärmeübertrager (Kaskadenwärmeübertrager) verbunden. In diesem wird die Verflüssigungswärme der unteren Stufe auf den Verdampfer in der oberen Stufe übertragen, welche wiederum die Wärme an die Luft oder an Kühlwasser abgibt. Das Prinzip eines Kaskadensystems ist in Abbildung 26 dargestellt.

Die Lösung ermöglicht eine Kombination aus Kältemitteln mit günstigen Eigenschaften für eine Kühlung in der oberen Stufe und eine Tiefkühlung in der unteren Stufe. Wegen des hohen Drucks (und den anderen zuvor erwähnten Merkmalen) ist CO₂ besonders für die Niedertemperaturanwendungen in der unteren Temperaturstufe geeignet, wohingegen Ammoniak, Propan oder HFKWs für moderate Temperaturen geeignet sind.

Kaskadenkälteanlagen decken in der Regel die gleichen Anwendungen ab wie Anlagen mit CO₂ als verdampfender Kälte­träger, sind aber besonders für Verdampfer­temperaturen unter -35 °C die bevorzugte Lösung. Der Grund ist, dass die Vorteile des CO₂-Kompressors mit fallender Verdampfungstemperatur steigen.

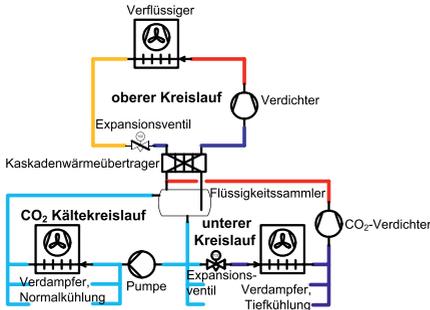
Eine Lösung mit CO₂ in der unteren Stufe und Ammoniak in der oberen ist eine typische Industrielösung. In den ersten Supermarkt-Kälteanlagen mit CO₂ bestand die untere Stufe einer Kaskade aus einem CO₂-Prozess. Meist war ein HFKW in der oberen Stufe, Ammoniak kam aber auch vor. In Dänemark wurde auch Propan verwendet. Zur Kühlung wurde verdampfendes CO₂ oder ein klassischer Kälte­träger verwendet. In Norwegen und Nordeuropa haben transkritische Anlagen den Einzelhandelsmarkt schrittweise übernommen, während in den anderen (wärmeren) Teilen der Welt nach

Der ganzjährige unterkritische Betrieb der Anlage mit Verflüssigung ist ebenfalls möglich, wenn ein Zugang zu kaltem Kühlwasser besteht, beispielsweise Meer-, Grund- oder Flusswasser. Ist es nicht möglich, die Temperatur konstant zu halten wie bei einem luftgekühlten Verflüssiger, ist es notwendig, die Anlage zwischen über- und unterkritischem Betrieb entsprechend wechseln zu lassen. Der transkritische Betrieb wird im nächsten Kapitel erläutert.

Ein konventioneller unterkritischer Kälteprozess mit CO₂ ist immer möglich.

Abbildung 27

Kaskadenanlage mit CO₂, untere Stufe mit Tiefkühlung (trockene Verdampfung) und Normalkühlung (Pumpenzirkulation)



2020 keine Kaskadensysteme mehr implementiert wurden, da transkritische Systeme, wie in den nächsten Kapiteln gezeigt wird, immer energieeffizienter geworden sind.

In der Vergangenheit war es üblich, einen separaten Wärmeträgerkreislauf zwischen dem Verflüssiger der unteren Stufe und dem Verdampfer der oberen Stufe zu schalten. Ein typisches Argument hierfür war eine höhere Betriebssicherheit und eine einfachere Regelung, denn der Kaskadenwärmeübertrager war häufig ein Schwachpunkt. Der Nachteil des Zwischenkreises ist allerdings sein höherer Energiebedarf und höhere Anschaffungskosten. Diese Lösung wird heutzutage weniger verwendet und wurde durch die Weiterentwicklung von transkritischen Anlagen überholt.

Große CO₂-Anlagen werden üblicherweise mit einer kleinen zusätzlichen Kälteanlage gegen hohe Drücke und damit das Auslösen von Sicherheitsventilen geschützt, ähnlich wie zuvor bei den Anlagen mit CO₂ als verdampfender Kälte­träger.

Es gibt auch Beispiele für Gefrieranlagen als reine (transkritische) CO₂-Anlagen. Diese werden in Supermärkten eingesetzt und sind als Kaskade mit zwei Temperaturstufen konzipiert. Beispiele dafür werden in 5.3.5 näher erläutert.

Kaskadenanlagen werden in gewissem Umfang auch in Europa für industrielle Kälteanlagen verwendet. Für den kombinierten Betrieb von Kühl- und Tiefkühlanwendung können verschiedene technische Varianten verwendet werden:

- a) CO₂ als verdampfendes Kältemittel
- b) trockene Verdampfung oder Pumpenzirkulation bzw. Selbstzirkulation von CO₂
- c) konventioneller Kälte­träger

Das Prinzip eines Kaskadensystems – CO₂ als verdampfender Kälte­träger für die mittlere Temperatur und die Trockenverdampfung für die Tieftemperaturanwendung – ist in Abbildung 27 dargestellt. Die obere Stufe kann in kleinen bis mittleren Anlagen mit trockener Verdampfung betrieben werden, während in großen Industrieanlagen Plattenwärmeübertrager mit Selbstzirkulation, Rohrbündelwärmeübertrager oder spezielle kompakte Wärmeübertrager zum Einsatz kommen.